

Jessica Barbosa Martins

Estudo Espectroscópico de Nanocompósitos de Azul da Prússia seus Análogos Utilizados em Baterias

Rio de Janeiro

2015

Jessica Barbosa Martins

Estudo Espectroscópico de Nanocompósitos de Azul da Prússia seus Análogos Utilizados em Baterias

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Química - Departamento de Físico-Química

Orientador: Maria Luiza Rocco

Rio de Janeiro

2015

Jessica Barbosa Martins

Estudo Espectroscópico de Nanocompósitos de Azul da Prússia seus Análogos Utilizados em Baterias/ Jessica Barbosa Martins. – Rio de Janeiro, 2015-
77 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Maria Luiza Rocco

Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza

Instituto de Química - Departamento de Físico-Química, 2015.

1. Espectroscopia. 2. Química de Superfícies. I. Maria Luiza Rocco. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. III. Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza. IV. Estudo Espectroscópico de Nanotubos de Carbono/Azul da Prússia Utilizados em Baterias Recarregáveis

CDU 02:141:005.7

Jessica Barbosa Martins

Estudo Espectroscópico de Nanocompósitos de Azul da Prússia seus Análogos Utilizados em Baterias

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Trabalho aprovado. Rio de Janeiro, 27 de Outubro de 2015:

Maria Luiza Rocco
Orientador

Marco Antônio Chaer do Nascimento
Convidado 1

Antônio Carlos de Oliveira Guerra
Convidado 2

Rio de Janeiro
2015

Este trabalho é dedicado à memória de minha avó, Maria das Neves Martins.

Agradecimentos

À professora Maria Luiza Rocco, por aceitar esta orientação. Todos os alunos deveriam ter a possibilidade de ter um orientador com tamanha disponibilidade, incentivo, compreensão e confiança no trabalho de seus alunos.

Ao grupo do professor Aldo Zarbin, da Universidade Federal do Paraná, pela preparação das amostras utilizadas neste trabalho. Em especial à Samantha Husmann, pela disponibilidade em discutir sobre dúvidas inerentes a estes sistemas.

Aos colegas de laboratório que adquiri neste quase um ano e meio de iniciação científica no Laboratório de Química de Superfícies. Em especial aos amigos Fabio de Almeida Ribeiro e Yunier Garcia-Basabe, que me ajudaram diretamente tanto em desvendar os mistérios do Advantage quanto em conselhos que foram determinantes para o meu crescimento como pessoa e como iniciante na carreira acadêmica.

Aos amigos que adquiri nestes últimos anos e tiveram, à sua maneira, grande importância para que eu chegasse até aqui. Em especial à Gabriel dos Passos Gomes, por esbarrar comigo aleatoriamente e assim, ao acaso, trazer tantas felicidades à minha vida.

À todos os professores do Instituto de Química da UFRJ por colaborarem para a minha formação como Bacharel em Química. Em especial aos professores Antônio Carlos de Oliveira Guerra, pela disponibilidade em ouvir e em ser solícito com os alunos, além de ter aceitado o convite para ser membro desta banca; Marco Antônio Chaer do Nascimento, por esclarecer tantas dúvidas que me acompanharam durante quase toda a minha jornada como aluna de graduação, além de também ter aceitado o convite para integrar esta banca; Alexandre Braga da Rocha, por todos os conselhos, discussões sobre a carreira acadêmica e as coisas da vida.

À professora Wania Wolff, do Instituto de Física da UFRJ, pelo estímulo às discussões científicas e senso crítico; e pela colaboração no projeto de Iniciação Científica o qual desenvolvi também no Laboratório de Química de Superfícies.

Aos meus pais João Martins Neto e Lilian Barbosa Martins, principais responsáveis por eu estar aqui hoje e minha irmã Patricia Caroline Barbosa Martins, por dividir as aflições e incompreensões que passam aqueles que optaram por seguir esta carreira; e pelos momentos de descontração, onde sempre caímos naquele mesmo melhor assunto de todos.

À Carlos Eduardo Vieira de Moura, meu Sol e estrelas.

*“O medo corta mais profundamente do que as espadas.”
(George R. R. Martin, A Guerra dos Tronos)*

Resumo

A Espectroscopia de Fotoelétrons ou Espectroscopia de Elétrons para Análise Química (ESCA) é uma poderosa técnica para o estudo da estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos, obtendo-se informação sobre a banda de valência bem como processos de camada interna. A Espectroscopia de Fotoelétrons divide-se em: XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*), dependendo da energia do feixe de fótons incidente. São técnicas espectroscópicas de análise altamente sensíveis à superfície e possuem, dessa forma, elevada importância no estudo de materiais orgânicos e inorgânicos empregados em diferentes áreas, como catálise, polímeros, cerâmicas e metais. O processo de fotoemissão baseia-se no efeito fotoelétrico. Conhecendo-se a energia do fóton e medindo-se a energia cinética do elétron ejetado, chamado fotoelétron, é possível obter informação sobre a energia de ligação de determinado elétron e, assim, mapear a estrutura eletrônica do sistema investigado. Além disso, parâmetros relacionados aos fótons incidentes também influenciam no processo, tais como a energia do fóton, o ângulo de incidência e a polarização. Diversos trabalhos na literatura mostram a aplicação de eletrodos de nanotubos de carbono (NTCs) modificados com azul da Prússia (AP) como biosensores, baterias, dispositivos eletrocromáticos e de armazenagem de hidrogênio. A alta estabilidade destes sistemas vem sendo atribuída às interações entre o NTC e o azul da Prússia. Porém, esta questão não foi claramente elucidada, tanto para os NTC/AP, quanto para seus análogos, NTC/AAP. No presente trabalho, foram utilizadas as técnicas de análise espectroscópica de superfícies XPS, UPS e REELS para entender os processos que levam à aplicabilidade destes materiais em baterias. São estes: nanotubos de carbono/azul da Prússia (NFeAP), nanotubos de carbono/púrpura de rutênio (NFePR) - um análogo do AP substituindo Fe^{II} por Ru^{II} , e nanotubos de carbono/cobalto hexacianoferrato - análogo do AP substituindo Fe^{II} por Co^{II} (NCoCoHCFE). Neste último caso, foram estudadas também duas amostras preparadas em diferentes pHs, apresentando, portanto, diferentes razões $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$. As amostras foram depositadas na forma de filmes finos sobre ITO, que são placas de vidro recobertas por uma nanocamada de um óxido condutor. Neste caso, óxido de Estanho dopado com Índio.

Palavras-chaves: Espectroscopia de Fotoelétrons. REELS. Nanocompósitos.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação dos nanotubos de carbonos de parede simples, SWCNT, e de paredes múltiplas, MWCNT.	18
Figura 2 – Estrutura dos HCMs com diferentes proporções estequiométricas.	20
Figura 3 – Primeira estrutura proposta para o azul da Prússia.	21
Figura 4 – Proposta de estrutura para o azul da Prússia com existência de vacâncias. . .	22
Figura 5 – Modelo atualmente aceito para a estrutura do Azul da Prússia.	22
Figura 6 – Representação esquemática das três etapas da fotoemissão.	28
Figura 7 – Curva Universal para o livre caminho médio de elétrons.	28
Figura 8 – Representação da Função Trabalho do Espectrômetro.	37
Figura 9 – Determinação da Função Trabalho da amostra.	37
Figura 10 – Representação pictórica da incidência e reflexão dos elétrons.	38
Figura 11 – Representação da deposição dos nanocubos de azul da Prússia sobre os nanotubos de carbono com cavidades preenchidas com espécies de ferro.	41
Figura 12 – Representação do sistema de vácuo para o espectrometro de raios-X.	42
Figura 13 – Espectros de varredura completa para os filmes NFe, AP e NFeAP.	46
Figura 14 – Espectros de XPS em <i>high resolution</i> das bordas C1s, O1s e Fe2p para o NFe. .	47
Figura 15 – Espectros de XPS em <i>high resolution</i> das bordas C1s, Fe2p e N1s para o AP. .	49
Figura 16 – Espectros de XPS em <i>high resolution</i> das bordas C1s, Fe2p e N1s para o NFeAP. .	52
Figura 17 – Espectro de varredura completa para o filme NFePR.	53
Figura 18 – Espectros de XPS em <i>high resolution</i> das bordas C1s, N1s e Fe2p para o NFePR. .	55
Figura 19 – Espectros de varredura completa para os filmes NCo, CoHCFE, NCoCoHCFE4 e NCoCoHCFE2.	57
Figura 20 – Espectros de XPS em <i>high resolution</i> das bordas C1s, O1s e Co2p para o NCo. .	59
Figura 21 – Espectros de XPS em <i>high resolution</i> das bordas C1s, Fe2p e Co2p para o CoHCFE.	61
Figura 22 – Espectros de XPS em <i>high resolution</i> das bordas C1s, Fe2p e Co2p para o NCoCoHCFE4.	63
Figura 23 – Espectros de XPS em <i>high resolution</i> das bordas C1s, Fe2p e Co2p para o NCoCoHCFE2.	66
Figura 24 – Espectros de REELS para os filme NFe, AP, NFeAP e NFePR.	68
Figura 25 – Espectros de REELS para os filme NCo, CoHCFE, NCoCoHCFE2 e NCoCoHCFE4.	69
Figura 26 – Região de elétrons secundários para os espectros de UPS-HeI para os filmes NFe, NFeAP e NFePR.	71
Figura 27 – Região de elétrons secundários para os espectros de UPS-HeI para os filmes NCo, NCoCoHCFE2 e NCoCoHCFE4.	72

Lista de tabelas

Tabela 1 – Análise elementar e seus respectivos percentuais atômicos para o NFe, AP e NFeAP.	45
Tabela 2 – Estados de oxidação do Ferro e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NFe.	48
Tabela 3 – Energia de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos para o C1s no NFe.	48
Tabela 4 – Análise do espectro de alta resolução com suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do O1s para o NFe.	48
Tabela 5 – Estados de oxidação do Ferro e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o AP.	50
Tabela 6 – Energia de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos para o C1s no AP.	50
Tabela 7 – Energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do N1s para o AP.	50
Tabela 8 – Estados de oxidação do Ferro e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NFeAP.	51
Tabela 9 – Energia de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos para o C1s no NFeAP.	51
Tabela 10 – Energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do N1s para o AP.	51
Tabela 11 – Análise elementar e seus respectivos percentuais atômicos para o NFePR. . .	53
Tabela 12 – Estados de oxidação do Ferro e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NFePR.	54
Tabela 13 – Energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do N1s para o NFePR.	54
Tabela 14 – Energia de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos para o C1s+Ru3d no NFePR.	56
Tabela 15 – Análise elementar e seus respectivos percentuais atômicos para o NCo, CoHCF _e , NCoCoHCF _e 2 e NCoCoHCF _e 4.	56
Tabela 16 – Estados de oxidação do Cobalto e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NCo.	58

Tabela 17 – Estados de oxidação do Ferro e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NCo.	58
Tabela 18 – Energia de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos para o C1s no NCo.	60
Tabela 19 – Estados de oxidação do Cobalto e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o CoHCFE.	60
Tabela 20 – Estados de oxidação do Ferro e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o CoHCFE.	60
Tabela 21 – Energia de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos para o C1s no CoHCFE.	62
Tabela 22 – Estados de oxidação do Cobalto e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NCoCoHCFE4.	62
Tabela 23 – Estados de oxidação do Ferro e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NCoCoHCFE4.	62
Tabela 24 – Energia de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos para o C1s no NCoCoHCFE4.	64
Tabela 25 – Estados de oxidação do Cobalto e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NCoCoHCFE2.	64
Tabela 26 – Estados de oxidação do Ferro e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NCoCoHCFE2.	64
Tabela 27 – Energia de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos para o C1s no NCoCoHCFE2.	65
Tabela 28 – Valores para os <i>band gaps</i> para filmes finos NFe, AP, NFeAP, NFePR, NCo, CoHCFE, NCoCoHCFE2 e NCoCoHCFE4.	68
Tabela 29 – Valores de Φ e energia do LUMO para filmes finos NFe, NFeAP, NFePR, NCo, NCoCoHCFE2 e NCoCoHCFE4.	70

Lista de abreviaturas e siglas

SWNT	<i>Single Walled Nanotube</i> (Nanotubo de paredes simples)
MWNT	<i>Multi Walled Nanotube</i> (Nanotubo de paredes multiplas)
SWCNT	<i>Single Walled Carbon Nanotube</i> (Nanotubo de carbono de paredes simples)
MWCNT	<i>Multi Walled Carbon Nanotube</i> (Nanotubo de carbono paredes multiplas)
HCM	Hexacianometalato
UHV	<i>Ultra High Vacuum</i> (Ultra alto vácuo)
HV	<i>High Vacuum</i> (Alto vácuo)
PES	<i>Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Fotoelétrons)
ESCA	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i> (Espectroscopia de Elétrons para Análise Química)
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X)
UPS	<i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopia Fotoeletrônica no Ultravioleta)
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i> (Espectroscopia por Perda de Energia dos Elétrons)
REELS	<i>Reflected Electron Energy Loss Spectroscopy</i> (Espectroscopia por Perda de Energia dos Elétrons em Modo de Reflexão)
NTC	Nanotubo de carbono
NFe	Nanotubo de carbono modificado com ferro e óxidos de ferro
NCo	Nanotubo de carbono modificado com cobalto e óxidos de cobalto
AP	Azul da Prússia
AAP	Análogos do Azul da Prússia
CoHCFé	Hexacianoferrato de Cobalto
NFeAP	Nanocompósito formado por nanotubos de carbono modificados com ferro e óxidos de ferro e azul da prússia
NFePR	Nanocompósito formado por nanotubos de carbono modificados com ferro e óxidos de ferro e púrpura de rutênio

PRu	Púrpura de Rutênio
NCoCoHCFE2	Nanocompósito formado por nanotubos de carbono modificados com cobalto e óxidos de cobalto e hexacianoferrato de cobalto preparados em pH igual a 2
NCoCoHCFE4	Nanocompósito formado por nanotubos de carbono modificados com cobalto e óxidos de cobalto e hexacianoferrato de cobalto preparados em pH igual a 4
HOMO	<i>High Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Ocupado de mais Alta Energia)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Desocupado de mais Baixa Energia)

Sumário

	Introdução	15
	Objetivo	16
I	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	17
1	NANOTUBOS DE CARBONO	18
2	AZUL DA PRÚSSIA E ANÁLOGOS	20
2.1	Azul da Prússia	21
2.1.1	Estrutura do Azul da Prússia	21
2.2	Púrpura de Rutênio	23
2.3	Hexacianoferrato de Cobalto	23
3	NANOCOMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO/AZUL DA PRÚSSIA E SEUS ANÁLOGOS	24
4	APLICAÇÕES DO AZUL DA PRÚSSIA E SEUS ANÁLOGOS	25
4.1	Aplicações Gerais	25
4.2	Aplicações em Baterias	25
5	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS	27
5.1	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X - XPS	30
5.1.1	Picos dos Níveis de Carço	32
5.1.1.1	Satélites	32
5.1.1.2	Plásmons	32
5.1.1.3	Fantasma	33
5.1.1.4	Auger	33
5.1.1.5	Elétrons de Fundo	33
5.1.2	Análise Quantitativa	33
5.1.3	<i>Profiling</i> e Mapeamento	34
5.2	Espectroscopia Fotoeletrônica no Ultravioleta - UPS	35
6	ESPECTROSCOPIA POR PERDA DE ENERGIA DOS ELÉTRONS EM MODO DE REFLEXÃO	38
II	MÉTODOS	39
7	SÍNTESE DO AZUL DA PRÚSSIA E ANÁLOGOS	40

7.1	Síntese dos nanotubos de carbono preenchidos com ferro e óxidos de ferro	40
7.2	Obtenção dos filmes de nanotubos de carbono	40
7.3	Síntese eletroquímica de azul da Prússia sobre eletrodos de ITO	40
7.4	Obtenção dos filmes nanocompósitos	41
8	ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA	42
8.1	Experimental	42
8.1.1	Sistema de ultra-alto vácuo (UHV)	42
8.2	Tratamento de dados	43
III	RESULTADOS	44
9	ANÁLISE DOS ESPECTROS DE XPS	45
9.1	Análise dos espectros de XPS para o nanocompósito contendo Azul da Prússia	45
9.1.1	Análise elementar para os filmes NFe, AP e NFeAP	45
9.1.2	Espectros em alta resolução para os filmes NFe, AP e NFeAP	46
9.1.2.1	Espectros em alta resolução para o filme NFe	46
9.1.2.2	Espectros em alta resolução para o filme AP	48
9.1.2.3	Espectros em alta resolução para o filme nanocompósito NFeAP	50
9.2	Análise dos espectros de XPS para o nanocompósito contendo Púrpura de Rutênio	53
9.2.1	Análise elementar	53
9.2.2	Espectros em alta resolução para o filme NFePR	54
9.3	Análise dos espectros de XPS para o nanocompósito contendo Hexacianoferrato de Cobalto	56
9.3.1	Análise elementar para os filmes NCo, CoHCFE, NCoCoHCFE2 e NCoCoHCFE4	56
9.3.2	Espectros em alta resolução para o filme NCo	58
9.3.3	Espectros em alta resolução para o filme CoHCFE	60
9.3.4	Espectros em alta resolução para o filme NCoCoHCFE4	62
9.3.5	Espectros em alta resolução para o filme NCoCoHCFE2	64
10	ANÁLISE DOS ESPECTROS DE REELS	67
11	ANÁLISE DOS ESPECTROS DE UPS	70
	Conclusão	73
	Referências	74

Introdução

A Espectroscopia de Fotoelétrons (do inglês PES, "*Photoelectron Spectroscopy*"), também denominada Espectroscopia de Elétrons para Análise Química (do inglês ESCA, "*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*"), é uma importante técnica para o estudo da estrutura de átomos, moléculas e sólidos, pois obtém-se informações sobre a banda de valência e processos de camada interna. O processo de emissão do elétron, denominado fotoelétron, se dá pelo bombardeamento de um feixe de fótons na amostra estudada. Neste contexto, pode-se afirmar que a Espectroscopia de Fotoelétrons é uma extensão do Efeito Fotoelétrico envolvendo o bombardeamento de fótons de alta energia (1, 2).

Geralmente, a Espectroscopia de Fotoelétrons é dividida em Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (do inglês XPS, "*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*") e Espectroscopia Fotoeletrônica no Ultravioleta (do inglês UPS, "*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*"). Esta divisão ocorre devido às diferenças na energia do feixe de fótons bombardeado. Raios-X moles são utilizados para excitações eletrônicas de camada interna e a técnica envolvida é chamada então, XPS. Para processos envolvendo elétrons de valência, utiliza-se radiação na faixa do Ultravioleta e a técnica envolvida neste caso é chamada UPS. Ambas as técnicas são altamente sensíveis à superfície, o que é de grande importância no estudo de materiais empregados em diversas áreas como catálise, polímeros, metais, entre outras (2).

A Espectroscopia por Perda de Energia dos Elétrons (do inglês EELS, "*Electron Energy Loss Spectroscopy*"), consiste no bombardeamento de elétrons em um sólido e dispersão destes elétrons. Esta técnica é, geralmente, utilizada, na identificação de espécies químicas em um filme fino e podem ocorrer dois modos: o modo de transmissão de elétrons, que é realizado normalmente para uma amostra preparada para análise por microscopia eletrônica de transmissão e por reflexão, chamado Espectroscopia de Perda de Energia dos Elétrons Refletidos (do inglês REELS, "*Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy*"). Neste último caso, pode-se dizer que a perda de energia se dá através de choques inelásticos dos elétrons incidentes durante o percurso de entrada e saída do material. Esta técnica é importante para a determinação do *band gap* (3, 4, 5).

Diversos trabalhos na literatura mostram a aplicação de eletrodos de nanotubos de carbono (NTCs) modificados com azul da Prússia (AP) como biosensores, baterias, dispositivos eletrocromáticos e de armazenagem de hidrogênio (6, 7, 8, 9, 10). A alta estabilidade destes sistemas vem sendo atribuída às interações entre o NTC e o azul da Prússia. Porém, esta questão não foi claramente elucidada, tanto para os NTC/AP, quanto para seus análogos, NTC/AAP.

Desta maneira, o estudo espectroscópico destes sistemas se mostra importante para a elucidação de propriedades diretamente ligadas à eficiência destes materiais aplicados em diferentes dispositivos. Portanto, no presente trabalho, foram aplicadas as técnicas de XPS e UPS a fim de caracterizar os processos de camada interna e de valência dos sistemas NFeAP, NFePR, NCoCoHCF₂ e NCoHCF₄.

Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar nanotubos de carbono/azul da Prússia e seus análogos (AAP) utilizados em componentes de baterias, através da compreensão de suas estruturas eletrônicas e transferências de carga. Para isto, foram utilizadas técnicas de espectroscopia, como XPS, UPS e REELS.

Os sistemas estudados foram quatro nanocompósitos: azul da Prússia e nanotubos de carbono preenchidos com ferro elementar e óxidos de ferro (NFeAP); filme compósito entre nanotubos de carbono preenchidos com ferro e óxidos de ferro e o complexo Púrpura de Rutênio (NFePR) e compósito entre nanotubos de carbono preenchidos com cobalto e óxidos de cobalto (NCoCoHCFé). Este último foi preparado em diferentes pHs: pH igual a 2 (NCoCoHCFé2) e pH igual a 4 (NCoCoHCFé4).

Além da comparação direta entre os diferentes nanocompósitos, estes estudos também foram realizados para os componentes que geram estes compósitos. São eles: filmes de nanotubos de carbono preenchidos com ferro e óxidos de ferro (NFe) e preenchidos com cobalto e óxidos de cobalto (NCo); filmes de azul da Prússia (AP); e filmes de hexacianoferrato de cobalto (CoHCFé).

Através das técnicas espectroscópicas de camada interna (XPS e REELS), foram avaliadas propriedades como:

- Composição química na superfície;
- Diferentes estados de oxidação dos metais que compõe os sistemas;
- Diferentes ambientes químicos o qual determinada espécie está exposta;
- *Band gap*, intimamente relacionado com o comportamento semicondutor dos filmes e consequente aplicação dos materiais em componentes de baterias (cátodo ou ânodo);

Para a região de valência, através da técnica espectroscópica de UPS, foram determinadas propriedades como:

- Função trabalho dos materiais;
- Energia do elétron no orbital molecular ocupado de mais baixa energia (utilizando também a informação do valor de *band gap* determinada por REELS);
- Aplicação dos filmes como ânodo ou cátodo em baterias;

Parte I

Fundamentos Teóricos

1 Nanotubos de Carbono

O carbono elementar, até 1985, possuía duas formas alotrópicas conhecidas: o grafite e o diamante. Porém, foi descoberta uma nova forma estável do carbono, que consistia em aglomerados de 60 átomos de carbono (C_{60}), inicialmente denominada Buckminsterfullereno. A estrutura proposta e observada através do estudo dos espectros de infravermelho e difração de raios-X para estes clusters constitui-se dos átomos de carbono arranjados nos vértices de um icosaedro como pentágonos e hexágonos unidos. Isto confere à estrutura aspecto semelhante a uma bola de futebol. Por isso, refere-se a esta estrutura também como *buckyballs* (11, 12).

A partir desta descoberta, foi intensamente estimulada a síntese de outras estruturas de carbono molecular na forma C_{60} e outros fulerenos (13). O avanço nas pesquisas destes materiais e a proposição de novos métodos de síntese levaram à descoberta de outras estruturas alotrópicas do carbono, entre elas, os nanotubos de carbono (NTCs).

Os nanotubos de carbono foram primeiramente sintetizados por Iijima em 1991 utilizando um método de síntese similar ao empregado na síntese dos fulerenos. Podem ser visualizados como uma rede enrolada, constituída de carbonos com hibridização sp^2 ligados em um arranjo hexagonal, chamada de grafeno. Existem dois tipos de nanotubos de carbono: os de camada única, SWNTs (*Single-Walled Nanotubes*) e os de múltiplas camadas, MWNTs (*Multi-Walled Nanotubes*) (14). O primeiro é constituído por apenas uma camada enrolada de grafeno, enquanto que o segundo é constituído por uma série de camadas de grafeno enroladas de maneira concêntrica.

Ainda que o grafite, o diamante, os fulerenos e os NTCs sejam todas formas alotrópicas do carbono elementar, possuem propriedades e características completamente diferentes. O grafite é um ótimo condutor, enquanto que o diamante é um isolante. Ainda na década de 90 alguns grupos estudaram as propriedades eletrônicas dos SWNTs e MWNTs. Os SWNTs apresentaram características metálicas ou semicondutoras, que dependem do diâmetro do nanotubo, seu ângulo e direção a qual foi enrolada a rede de grafeno. Já os MWNTs tem suas propriedades alteradas principalmente pela quantidade e pelo diâmetro interno das folhas de grafeno enroladas (14, 15).

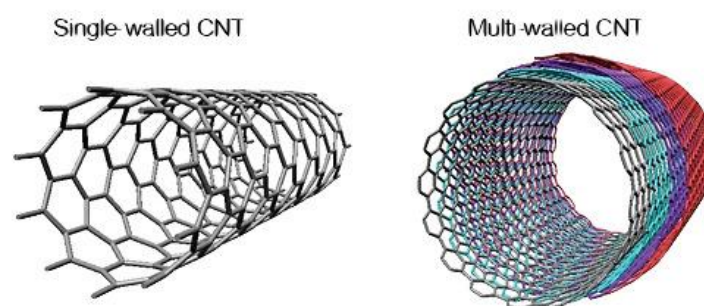


Figura 1: Representação dos nanotubos de carbonos de parede simples, SWCNT, e de paredes múltiplas, MWCNT.

As propriedades eletrônicas dos NTCs, apesar de possuírem algumas diferenças no método pelo qual foram sintetizados, no diâmetro ou na quantidade de folhas de grafeno constituintes são, em geral, condutoras. Além disso, possuem grande estabilidade química e térmica e elevada razão comprimento/diâmetro, modificando suas propriedades para incorporar materiais distintos em sua estrutura (14, 15).

Essas características conferem aos NTCs aplicabilidade em diversas áreas como fabricação de telas de LCD, catalisadores, filmes condutores, sensores, células solares, armazenagem de gases, eletrodos, nanodispositivos eletrônicos, entre outros (14). Porém, a principal aplicação dos NTCs se dá na forma de nanocompósitos associados a materiais orgânicos, inorgânicos, biomoléculas, metais, polímeros, entre outros.

2 Azul da Prússia e Análogos

O azul da Prússia e seus análogos fazem parte dos hexacianometalatos (HCM), que são uma classe de compostos de fórmula geral $AM[M'(CN)_6]$. Possuem estrutura cúbica de face centrada (cfc), onde M e M' são metais de transição de valências distintas, dispostos de maneira alternada nos vértices do retículo e ligados por um grupo ciano (CN). Portanto, é uma classe de compostos de valência mista. A é um metal alcalino coordenado tetraedricamente nos sítios intersticiais da célula (16).

Estes compostos inorgânicos possuem grande variação em sua estequiometria, apesar deste tipo de estrutura apresentar proporção estequiométrica 1:1 entre os metais M e M' (17). As diferentes proporções estequiométricas observadas nos HCMs são resultantes de águas de coordenação substituídas, devido à coordenação incompleta do metal M com o ciano, como pode-se observar na figura 2. Mais especificamente, o azul da Prússia e seus análogos estão inseridos em uma subclasse dos HCM, denominada metal-hexacianoferratos (MHCF). Estes materiais possuem em comum o fato de que o metal de transição M' da fórmula geral $AM[M'(CN)_6]$ é o Ferro.

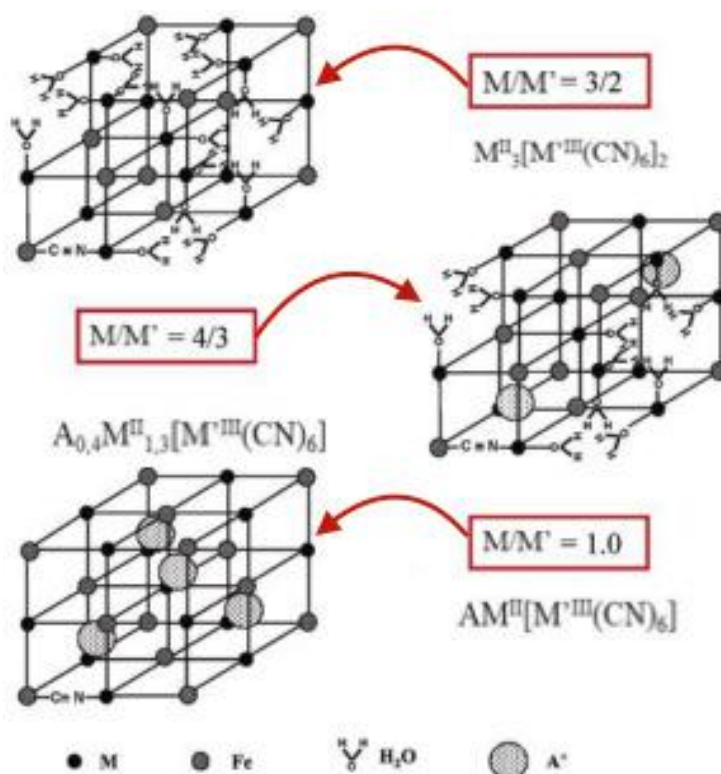


Figura 2: Estrutura dos HCMs com diferentes proporções estequiométricas.

2.1 Azul da Prússia

O hexacianometalato mais famoso é o azul da Prússia, pois foi o primeiro composto da classe descoberto, no século XVIII, em Berlim, no reino da Prússia. Como os dois centros metálicos apresentam números de oxidação distintos, foi considerado o protótipo dos compostos de valência mista. Foi, também, o primeiro composto de coordenação sintetizado (18, 19). Seguindo a fórmula geral para os HCMs, $AM[M'(CN)_6]$, M é o Ferro(III) e M', o Ferro(II). Primeiramente, foi utilizado como corante de roupas e, mais tarde, na fabricação de tintas e papel carbono (18).

2.1.1 Estrutura do Azul da Prússia

Os primeiros estudos relacionados à estrutura do azul da Prússia datam de 1936, por Keggin e Miles através de difratometria de raios-X. Foram propostas, inicialmente, duas estruturas com estequiometrias distintas: $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ e $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]^-$ (17, 19, 20).

A partir dos estudos de difratometria de raios-X foi possível a proposição de um modelo estrutural do tipo cúbico de face centrada. Esta representação mostrou-se válida para as formas solúvel e insolúvel do composto. Isto ocasionou o surgimento de novas proposições acerca da estrutura, tais como a existência de íons Fe^{3+} ou K^+ nas posições intersticiais da célula unitária como mostra a figura 3. (19, 17).

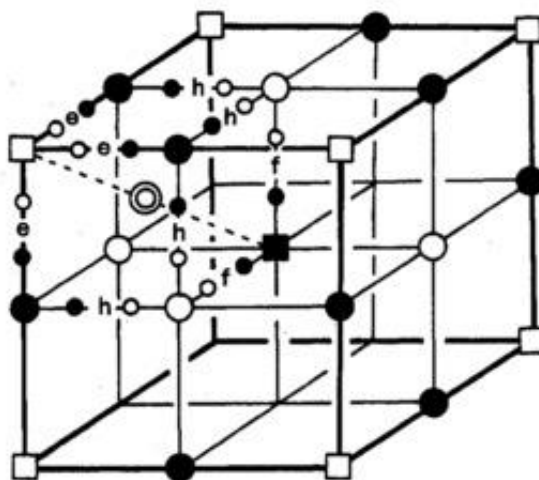


Figura 3: Primeira estrutura proposta para o azul da Prússia 3.

Além disso, sugeriu-se que a estrutura apresenta 1/4 de vacâncias deixadas pelos grupos $[Fe(CN)_6]^{4-}$, consistindo, então, em peneiras moleculares. Uma representação pictórica do modelo proposto por Keggin e Miles pode ser vista na figura 4 (17).

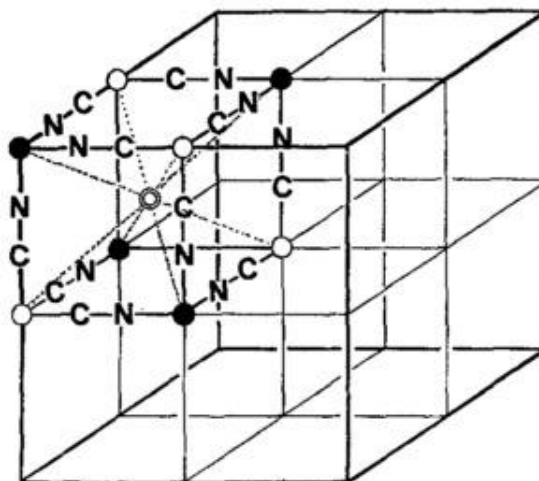


Figura 4: Proposta de estrutura para o azul da Prússia com existência de vacâncias.

Na década de 80 foram realizados mais estudos estruturais do azul da Prússia, onde confirmou-se a ausência de $1/4$ dos grupos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Além disso, observou-se que as moléculas de água presentes na estrutura possuíam duas origens: nas vacâncias deixadas pelo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e coordenadas ao Fe^{III} adjacentes a essas vacâncias; e moléculas não coordenadas localizadas nos interstícios da estrutura (21).

Desta maneira, a fórmula química proposta para o azul da Prússia foi $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde a proporção entre os íons Fe^{III} e Fe^{II} , 4:3, é explicada devido aos $1/4$ de vacâncias deixadas pelo grupo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Além disso, o modelo estrutural proposto a partir destes estudos é atualmente aceito (21). A figura 5 representa o modelo proposto.

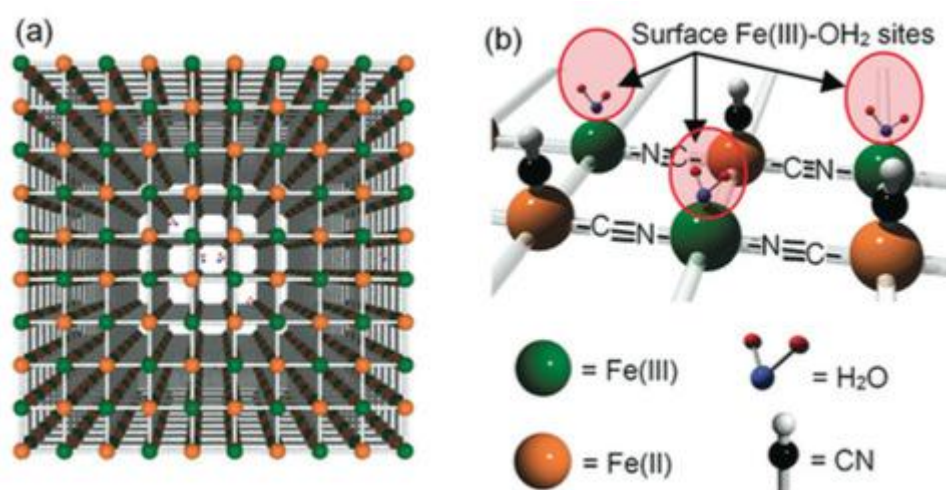


Figura 5: Modelo atualmente aceito para a estrutura do Azul da Prússia.

2.2 Púrpura de Rutênio

O hexacianorutenato de ferro é um análogo do azul da Prússia de fórmula $\text{Fe}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]_3$. É conhecido como púrpura de rutênio (PRu) devido à cor púrpura característica quando encontra-se em seu estado oxidado.

O PRu foi um dos primeiros análogos do AP descritos na literatura, sendo estudado ainda no início da década de 60. Porém, somente em 1982 foi confirmado o comportamento eletrocromico neste material. Na década de 90, foram reportados estudos sobre sua atividade catalítica na determinação de analitos e sua deposição eletroquímica.

O comportamento eletrocromico do PRu possui um aspecto interessante, uma vez que este material, quando em seu estado reduzido, chamado branco de rutênio (BRu), é transparente. Isto significa que sua densidade óptica é bastante elevada.

2.3 Hexacianoferrato de Cobalto

Compostos do tipo hexacianoferratos onde os metais de transição são diferentes do Fe^{III} , como citado anteriormente, são chamados análogos do azul da Prússia. O hexacianoferrato de cobalto é um hexacianoferrato cujo metal de transição é o Co e possui fórmula geral $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Assim como a maioria dos hexacianoferratos, o hexacianoferrato de cobalto (CoHCFe) exibe propriedade eletrocromica, que é a mudança de cor do composto mediante à perda ou ganho de elétrons.

Entretanto, neste caso, os diferentes estados de oxidação não são os únicos responsáveis pelo eletrocromismo, mas também o cátion presente no meio onde ocorre a estabilização do composto, a proporção estequiométrica entre os íons cobaltoso e ferroso e a temperatura do meio. No último caso, a propriedade é denominada termocromismo.

O CoHFe , em especial, é um material que possui uma série de diferentes combinações de estados de spin altos (SA) e spin baixos (SB). Isto ocorre devido à configuração eletrônica dos dois metais de transição presentes na estrutura, em seus diferentes estados de oxidação. Então, há a possibilidade de ocorrência de transições eletrônicas do tipo $\text{Co}^{\text{II}}(\text{SA})-\text{Fe}^{\text{III}}$ para $\text{Co}^{\text{III}}(\text{SB})-\text{Fe}^{\text{II}}$, que acarreta, também, na alteração do estado de spin do Cobalto.

A transição eletrônica mencionada é responsável pela interconversão fotoinduzida entre os estados paramagnético e ferromagnético. Isto quer dizer que esta transição é estimulada devido à incidência de luz no material. A magnetização é favorecida pela incidência de luz com frequências próximas do azul e inibida com incidência de luz com frequências próximas ao vermelho.

3 Nanocompósitos de Nanotubos de Carbono/azul da Prússia e seus Análogos

Apesar das propriedades do AP e dos AAPs possibilitarem uma série de aplicações, estes materiais possuem dois problemas principais: baixa estabilidade química e baixa estabilidade em pH neutro. O primeiro significa que a resposta eletroquímica do material é diminuída a cada ciclo realizado e a segunda representa um grande obstáculo, principalmente quando aplicados em sensores biológicos (22).

Uma forma de elevar a estabilidade dos AP e AAP é através da preparação de nanocompósitos entre AP e seus análogos e nanotubos de carbono. Esses compósitos, possibilitam a eliminação dos dois principais problemas dos AP e AAP, uma vez que, graças às propriedades dos NTCs, os compósitos apresentam maior estabilidade eletroquímica, melhorando sua resposta a cada ciclo, em relação ao material sozinho. Ademais, há estabilidade em condições de pH neutro (23).

A associação dos NTCs aos AP e AAP tem se mostrado bem sucedida na aplicação de eletrodos de elevada precisão, baixos limites de detecção e alto desempenho. A estabilidade destes sistemas tem sido relacionada com a interação entre os nanotubos de carbono e os AP e AAP (23).

A obtenção desses nanocompósitos têm sido descrita na literatura de acordo com duas rotas principais. A primeira consiste na mistura mecânica dos dois materiais, sintetizados separadamente, seguida da construção de seus eletrodos. Neste método o nanocompósito é formado a partir de seguidas imersões do substrato em imersões contendo os NTCs e nanopartículas de AP. Já a segunda rota consiste na deposição eletroquímica do AP ou AAP em eletrodos de NTCs previamente construídos, a partir da ciclagem eletroquímica do eletrodo em soluções aquosas contendo, simultaneamente, íons Fe^{III} e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ou Fe^{II} e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ gerados pelas dissoluções de ferricianeto de potássio e cloreto de ferro (23).

Existe, ainda, uma terceira rota de síntese, proposta por Nossol, baseada em uma reação eletroquímica heterogênea entre distintas espécies contendo Ferro, tais como ferro metálico e óxidos de ferro, presentes no interior das cavidades dos nanotubos de carbono e íons ferricianeto, presentes em solução aquosa. As espécies encapsuladas no interior dos NTCs se tornam fonte de íons férricos em uma reação heterogênea com os íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, presentes em solução (22).

Desta maneira, as características de ambos os materiais, AP/AAP e NTCs, quando associados são de fato importantes na intensificação de propriedades fundamentais em aplicações tais como sensores, dispositivos eletrocromicos, armazenamento de hidrogênio e baterias.

4 Aplicações do Azul da Prússia e seus Análogos

4.1 Aplicações Gerais

O azul da Prússia, assim como seus análogos, são materiais semicondutores. Define-se um semicondutor como um material com sua banda de valência e de condução separados por uma faixa proibida de energia de valor não muito elevado (da ordem de um eV), sendo que à temperatura 0 K, todos os estados da banda de valência estão ocupados e todos os estados da banda de condução estão desocupados. No caso do AP e dos AAPs isto ocorre graças à possibilidade da ocorrência de transições eletrônicas de grande intensidade na estrutura. Isto permite uma série de aplicações destes materiais em diversos segmentos, tais como uso em sensores e microsensores biológicos ligados à detecção de açúcares (24), células de combustível microbianas (25, 26, 27), dispositivos fotovoltaicos, sensores eletroquímicos (28, 29), principalmente utilizados na determinação de H_2O_2 (23), materiais eletrocromáticos (30, 31), armazenagem de hidrogênio e no estudo de baterias, tais como baterias secundárias de Lítio como fonte extra de suprimento de energia para automóveis e veículos elétricos, entre outros (32, 33, 6, 34).

4.2 Aplicações em Baterias

A necessidade do desenvolvimento de energia segura, eficiente e sustentável têm sido um dos maiores desafios da humanidade nos últimos tempos. Isto se traduz na busca por maneiras de reduzir os elevados índices de poluição no planeta, causados pela queima de combustíveis fósseis, entre outros. Neste contexto, novos sistemas e materiais que geram e armazenam energia de maneira limpa são de suma importância para o desenvolvimento de novas fontes mais sustentáveis (35).

As baterias recarregáveis e os capacitores eletroquímicos juntos compõem dispositivos de armazenamento de energia. Uma bateria constitui-se de uma ou mais células eletroquímicas interconectadas. Uma célula eletroquímica consiste de dois eletrodos, chamados cátodo e ânodo, separados por um eletrólito. A reação química que ocorre entre o ânodo e o cátodo tem um componente iônico e um eletrônico. A solução eletrolítica conduz os componentes iônicos enquanto que um circuito externo conduz os componentes eletrônicos (35).

A corrente de saída, I , ou o tempo Δt para o esgotamento da energia armazenada pode ser aumentada ao ligar as células em paralelo. A tensão (V) para uma potência (P) desejada é conseguida ligando as células em série. Na descarga, elétrons e íons fluem do cátodo para o ânodo. Durante a carga os elétrons e os íons são forçados, por meio de um campo elétrico, a fluir do ânodo para o cátodo (34, 35).

Durante a descarga, uma resistência interna, R_b , cuja corrente iônica, I_i , reduz a tensão

externa da célula, V_{dis} , em relação à tensão quando o circuito está aberto, V_{oc} , por uma polarização $\eta = I_i R_b$. A tensão necessária para carregar a célula aumenta de η , que representa uma sobretensão. Portanto, a tensão de carga e descarga de uma célula são dadas por 4.1a e 4.1b, onde q representa o estado da carga e I_{ch} e I_{dis} representam, respectivamente, as correntes de carga e descarga.

$$V_{ch} = V_{oc}(q, I_{ch}) - \eta(q, I_{ch}) \quad (4.1a)$$

$$V_{dis} = V_{dis} - \eta(q, I_{dis}) \quad (4.1b)$$

O eletrólito de uma célula pode ser um sólido cristalino, vidro, polímero ou um líquido. Para eletrodos sólidos a preferência é de que o eletrólito seja líquido ou polimérico, pois é difícil obter uma boa interface sólido-sólido entre eletrodo e eletrólito durante muitos ciclos de carga e descarga. Os potenciais eletroquímicos do ânodo e cátodo precisam ser próximos do *gap* de energia do eletrólito para que haja uma célula estável (35).

O azul da Prússia e seus análogos, neste contexto, podem ser utilizados como ânodos ou cátodos em baterias recarregáveis. Estes materiais possuem uma boa capacidade de reversibilidade, com alta eficiência Coulombiana e boa capacidade de retenção quando expostas à elevação de densidade de corrente (34, 35, 7, 6, 10).

5 Espectroscopia de Fotoelétrons

A Espectroscopia de Fotoelétrons, PES, é uma importante técnica para o estudo da estrutura de átomos, moléculas e sólidos, pois obtém-se informações sobre a banda de valência e processos de camada interna. O processo de emissão do fotoelétron se dá pelo bombardeamento de um feixe de fótons na amostra estudada. Neste contexto, pode-se afirmar que a Espectroscopia de Fotoelétrons é uma extensão do Efeito Fotoelétrico envolvendo o bombardeamento de fótons de alta energia (1, 2).

A PES costuma ser dividida em XPS e UPS. Esta divisão ocorre devido às diferenças na energia do feixe de fótons bombardeado. Raios-X moles são utilizados para excitações eletrônicas de camada interna e a técnica envolvida é chamada então, Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X. Para processos envolvendo elétrons de valência, utiliza-se radiação na faixa do Ultravioleta e a técnica envolvida neste caso é chamada Espectroscopia Fotoeletrônica no Ultravioleta (2).

Ambas as técnicas são altamente sensíveis à superfície, o que é de grande importância no estudo de materiais orgânicos e inorgânicos empregados em diversas áreas como catálise, polímeros, metais, entre outras (5). Podemos dividir o processo ocorrido na espectroscopia de fotoelétrons em 3 passos: excitação, transporte e escape através da superfície. Um esquema dos três passos é mostrado na figura 6.

O processo de excitação consiste em excitar um elétron de um estado inicial, de menor energia associada para um estado final, de maior energia associada. O segundo passo consiste no transporte dos elétrons excitados. Este passo, desde a excitação dos elétrons até sua chegada a superfície, de onde serão ejetados, pode ser afetado por uma série de processos físicos. O principal deles refere-se à considerável probabilidade de colisões inelásticas, isto é, choques que acarretam a perda de parte de sua energia cinética. Estes choques, também chamados de *espalhamento inelástico do fotoelétron*, estão associados com sua energia cinética.

Este espalhamento é muito visível em espectroscopia de fotoelétrons. Os elétrons que sofrem espalhamento inelástico perdem energia e aparecem em posições de menor energia cinética do que deveriam no espectro, gerando um fundo sobre o qual encontram-se os picos dos fotoelétrons que não sofreram perdas de energia. Este fundo tende a crescer, consideravelmente, a medida que as energias dos fotoelétrons são menores, pois o espalhamento inelástico promove a diminuição da energia cinética do elétron, aumentando a população de elétrons de menor energia. Os elétrons de fundo trazem muitas informações relevantes sobre a estrutura do material e sua análise não deve ser ignorada.

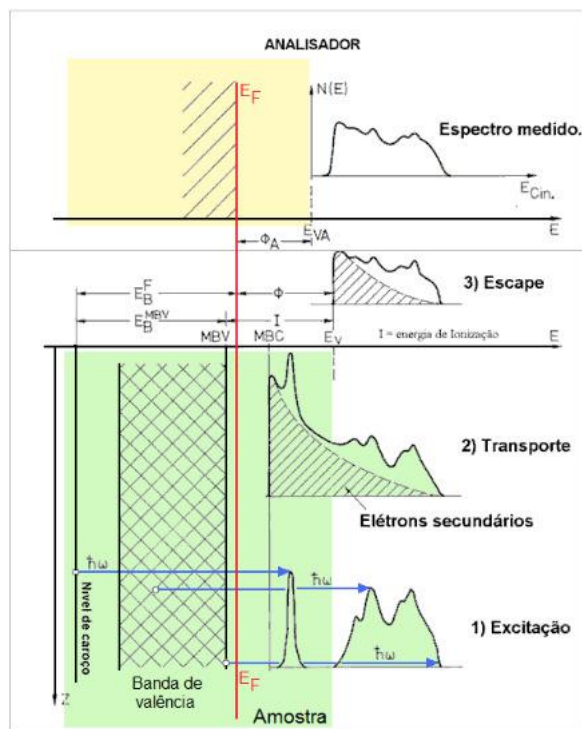


Figura 6: Representação esquemática das três etapas da fotoemissão.

A probabilidade de que um elétron sofra espalhamento inelástico aumenta com a distância percorrida por ele. Isto está diretamente relacionado com o aumento de seu livre caminho médio, λ . A figura 7 mostra uma curva conhecida como *curva universal* para o livre caminho médio de elétrons. Esta curva é dita universal por ser praticamente independente do material. O pequeno livre caminho médio característico dos elétrons em um sólido se traduz na utilização da espectroscopia de fotoelétrons como uma técnica de superfície, pois aproximadamente 95% dos elétrons atingem e abandonam a superfície do material em condições de serem detectados.

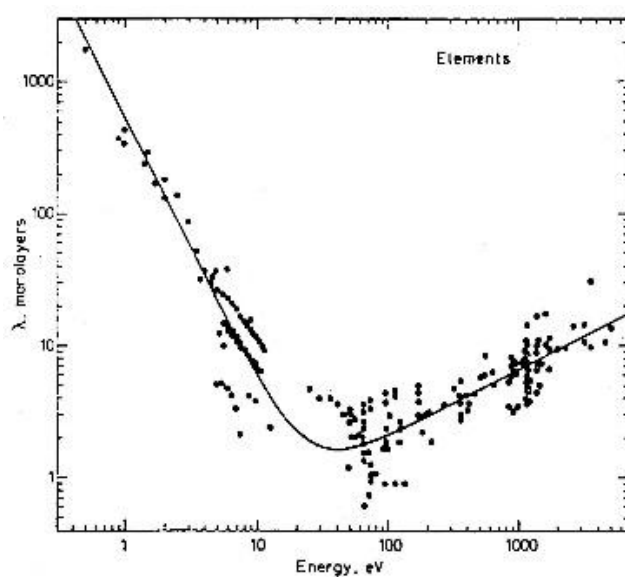


Figura 7: Curva Universal para o livre caminho médio de elétrons.

O terceiro passo para a produção do fotoelétron é o escape através da superfície. Isto nada mais é do que a refração dos elétrons quando cruzam a região entre sólido e vácuo. Para abandonar o sólido, o elétron necessita vencer a barreira de potencial imposta pelo sólido. A energia necessária para a quebra desta barreira caracteriza a função trabalho, Φ , mencionada ao longo deste capítulo.

A instrumentação necessária em Espectroscopia de Fotoelétrons, basicamente, consiste de uma câmara de ultra alto vácuo (UHV), uma fonte de fótons e um analisador de elétrons. É importante ressaltar a necessidade da câmara de UHV nesta técnica, pois garante uma superfície com baixíssimo grau de contaminação. No caso de XPS é utilizada uma fonte de raios X, geralmente de $MgK\alpha$ e $AlK\alpha$ (ânodo duplo). Isto significa que um elétron é ejetado da camada K do Magnésio ou Alumínio, acarretando no rearranjo do sistema para um estado de menor energia. Esta emissão de energia acarreta na formação de um dubleto com 1253,4 eV e 1253,7 eV para o Magnésio e 1486,4 eV e 1486,7 eV para o Alumínio.

A utilização de um monocromador é importante para a remoção de outras linhas que venham a ser emitidas, garantindo o estreitamento das linhas principais e consequente melhora na resolução espectral. Em UPS são utilizadas lâmpadas de descarga de gases nobres, tais como Hélio e Neônio. Neste caso, as linhas de emissão principais são HeI e HeII, com energias de 21,21 eV e 40,8 eV, respectivamente.

5.1 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X - XPS

A aplicação moderna da técnica de XPS existe graças ao desenvolvimento dos sistemas de bombeamento para a faixa de UHV por Siegbahn e colaboradores em Uppsala, Suécia. Por esta contribuição, Kai Siegbahn recebeu, em 1981, o prêmio Nobel de Física (1).

Elétrons de camada interna possuem energia de ligação, E_B , correspondente a energia dos fótons na região dos raios X. Quando um sólido absorve um fóton de energia maior do que E_B um fotoelétron é emitido e sua energia cinética está relacionada com a energia do fóton. Os elétrons de camada interna não participam das ligações químicas e suas energias são características do átomo do qual se originam. Utilizando uma primeira aproximação, a energia dos elétrons de caroço não depende do ambiente químico no qual se encontram. Portanto, a técnica de XPS é especialmente útil para a análise elementar de amostras. Além de determinar sua composição, a técnica também pode ser utilizada para a análise quantitativa desta composição (1, 5, 36, 2).

Quando as energias dos níveis de camada interna começaram a ser estudadas mais detalhadamente, descobriu-se que pequenos deslocamentos, facilmente detectáveis, ocorriam nos espectros. Estes deslocamentos ficaram conhecidos como *shifts químicos* ou deslocamentos químicos e dependem do ambiente químico das ligações em torno do átomo analisado, em particular, de seu estado de oxidação. Para compreender melhor estes *shifts* primeiramente é necessário compreender a relação entre a energia do fóton incidente, $h\nu$, e a energia de ligação do elétron, E_B , que é dada pela *Equação de Einstein*, mostrada em 5.1 (5, 1, 2).

$$E_B = h\nu - E_K \quad (5.1)$$

Nesta equação E_K é a energia cinética do elétron e E_B refere-se a energia de ligação do nível de vácuo. A energia do nível de vácuo é um termo que refere-se a energia total do elétron no vácuo. Isto é, a energia total que o elétron possui quando se encontra estático em relação a amostra e está a uma distância tal dela que nenhum efeito elétrico proveniente de sua ausência nesta amostra venha a ser sentido (5).

A energia de ligação de um elétron é igual a diferença de energia entre os estados inicial e final do átomo. Isto é, igual a diferença de energia entre o átomo com n elétrons e seu íon, com $n - 1$ elétrons. Esta equação está representada em 5.2

$$E_B(\mathbf{k}) = E_f(\mathbf{n} - \mathbf{1}) - E_i(\mathbf{n}) \quad (5.2)$$

onde $E_f(\mathbf{n} - \mathbf{1})$ é o estado final de energia e $E_i(\mathbf{n})$ o estado inicial de energia. Se não houver rearranjo de todos os elétrons espectadores, E_B será igual ao negativo da energia orbital do estado inicial do elétron, $-\varepsilon_k$. Esta aproximação é conhecida como *Teorema de Koopman* (5.3), em que E_B refere-se ao nível de vácuo (5, 1, 2).

$$E_B(\mathbf{k}) = -\varepsilon_k \quad (5.3)$$

O Teorema de Koopman (5.3) é baseado em uma aproximação (Modelo de Hartree) na qual a função de onda do estado inicial pode ser descrita por um produto de funções de onda de um elétron, φ_j , e funções de onda de $(n - 1)$ elétrons resultante da formação do íon, $\Psi_j(n - 1)$, como mostrado em 5.4 (5, 1, 2).

$$\Psi_i(\mathbf{n}) = \varphi_j \Psi_j(\mathbf{n} - \mathbf{1}) \quad (5.4)$$

Portanto, a função de onda do estado final do íon (para um elétron) é dada por:

$$\psi_f(\mathbf{n} - \mathbf{1}) = \Psi_j(\mathbf{n} - \mathbf{1}) \quad (5.5)$$

Consequentemente, as energias, E_i e E_f , requeridas em 5.2 são:

$$E_i(\mathbf{n}) = \langle \psi_j(\mathbf{n}) | H | \psi_i(\mathbf{n}) \rangle \quad (5.6a)$$

$$E_f(\mathbf{n} - \mathbf{1}) = \langle \Psi_j(\mathbf{n} - \mathbf{1}) | H | \Psi_j(\mathbf{n} - \mathbf{1}) \rangle \quad (5.6b)$$

A substituição de 5.6a e 5.6b em 5.2 demonstra que para este caso somente um pico é esperado no espectro de XPS.

O estado final conseguido através da remoção de um elétron corresponde a um estado iônico onde existe uma vacância no lugar do fotoelétron removido. Isto não corresponde ao estado fundamental deste estado final iônico. Os elétrons remanescentes relaxam e, então, a energia do estado final torna-se menor. Este tipo de relaxação ocorre independente da fase (sólido, líquido ou gasoso) em que o átomo se encontra. Se o átomo estiver em um sólido, então haverá um efeito adicional de relaxação. Isto quer dizer que não somente os elétrons do átomo ionizado podem relaxar, mas também os elétrons dos átomos vizinhos devido ao evento de ionização.

A energia eletrônica não é somente determinada pela sua configuração eletrônica, mas também deve-se levar em consideração o acoplamento de momento angular. O momento angular total é dado pelo vetor j que é definido pela soma vetorial $j = l + s$. Qualquer estado com momento angular $l > 0$ e com elétron desemparelhado se desdobra em dois estados, isto é, se desdobra em um dubleto, que corresponde a $j \pm 1/2$. Podem ocorrer desdobramentos em multipletos, que é o desdobramento em mais de dois estados, em estados com momentos de spin total mais elevados.

Duas convenções são usadas para nomear os estados eletrônicos. A primeira é a convenção para estados eletrônicos, nL_j , onde n é o número quântico principal e $L = s, p, d, f, \dots$, que corresponde a um momento angular $l = 0, 1, 2, 3, \dots$. Já em XPS a nomenclatura baseada em camadas, representada por K, L, M, N, ... para $n = 1, 2, 3, 4$ é comumente utilizada. O subscrito designa o momento angular. Então, um momento angular $l = 2$ tem níveis L_1 , L_2 e L_3 , correspondendo a $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$.

5.1.1 Picos dos Níveis de Carço

Os elétrons de camada interna, que aparecem nos espectros de XPS, são os elétrons excitados a partir de níveis quasi-atômicos, ou seja, de elétrons que não participam das ligações químicas e que abandonam o material em análise sem sofrer espalhamento inelástico. Os picos destes elétrons identificam os elementos químicos presentes no material analisado.

As amplitudes destes picos são relacionadas com as seções de choque impostas para fótons pelos elétrons nos respectivos níveis considerados. As características do analisador utilizado também podem interferir nas amplitudes dos picos em análise. A largura dos picos é referida, normalmente, através de sua largura a meia altura, isto é, a largura do pico medida em uma posição que corresponde a metade de sua altura total.

Esses picos dependem, basicamente, da largura, em energia, da radiação excitante, da resolução em energia do analisador e da largura mínima do pico, que está relacionada com o tempo de vida médio do que corresponde ao estado excitado através do Princípio da Incerteza de Heisenberg. As formas dos picos estão relacionadas com a estrutura do material em análise. Em materiais metálicos, a interação dos elétrons emitidos com os demais elétrons de condução tende a se traduzir em picos assimétricos, apresentando uma cauda nas regiões de menor energia cinética. Já nos materiais isolantes e semicondutores os picos costumam ser simétricos.

5.1.1.1 Satélites

Os picos satélites aparecem devido a multipletos, eventos de *shake up*, *shake off* e da estrutura fina vibracional. Os multipletos resultam de interações spin-spin de elétrons desemparelhados que estão presentes em camadas mais externas do átomo. O elétron desemparelhado que permanece no átomo ionizado interage com outros elétrons no átomo ou na molécula o qual pertence este átomo. A energia dos estados formados depende do alinhamento dos momentos de spin.

Em um evento do tipo *shake up*, o fotoelétron emitido excita um elétron de valência para um estado discreto não ocupado. Por conservação de energia, o fotoelétron deve transferir parte de sua energia cinética para que haja excitação deste elétron de valência, ocasionando na transição do tipo *shake up*. Esta perda de energia acarreta na formação de um pico secundário chamado satélite *shake up*, com maior energia de ligação, normalmente observado em compostos metálicos que possuem elétrons 3d ou 4f desemparelhados.

Ocasionalmente, o elétron pode, também, ser excitado acima do nível de vácuo. Isto é, pode ocorrer dupla ionização. Este evento é chamado de *shake off*. A energia que separa este pico do pico principal geralmente é maior do que a observada em picos do tipo *shake up* e sua intensidade é maior. Porém, não são tão bem resolvidos.

5.1.1.2 Plásmons

São picos que aparecem no espectro em regiões de energia cinética menores do que a energia cinética da estrutura principal a qual se associam. Uma parte dos elétrons emitidos excita modos de vibração dos elétrons que fazem parte da banda de valência, perdendo, deste

modo, energia. Isto ocorre devido a interação elétrica dos elétrons fotoemitidos com os elétrons do nível de valência do material.

Os picos plásmons podem ter sua origem na interação com os elétrons associados a estados eletrônicos da superfície ou com estados eletrônicos associados a estrutura interna do sólido, sendo o último chamado plásmom de volume. Plásmons de superfície podem informar sobre a qualidade da superfície do material analisado.

5.1.1.3 Fantasmas

Elementos contaminantes na fonte de raios X podem levar ao aparecimento, no espectro, de fótons associados a outro material que não o do ânodo selecionado. Os fótons provenientes destes elementos secundários produzem estruturas no espectro conhecidas como picos fantasma.

5.1.1.4 Auger

Quando um elétron é fotoemitido a partir de um nível de caroço, excitando a amostra, um outro elétron, com menor energia de ligação, decairá para o nível de onde o primeiro elétron foi fotoemitido. Haverá liberação de energia pelo segundo elétron neste processo. A energia liberada pode acarretar na emissão de um fóton que pode provocar um processo conhecido como fotoluminescência ou pode implicar na emissão de um segundo elétron, tornando o átomo duplamente ionizado.

As vacâncias deixadas pelos elétrons se encontrarão em níveis com energias de ligação menores do que a do nível que continha a vacância original. Este segundo elétron é detectável nos espectros e é denominado pico Auger. Este depende apenas da diferença de energia entre os estados excitado inicial e final duplamente ionizado. Portanto, não depende da energia do fóton proveniente da fonte. A alternância entre os ânodos da fonte pode ajudar a resolver espectros onde as estruturas Auger se superponham a outros picos, já que esta mudança não irá alterar sua posição no espectro.

5.1.1.5 Elétrons de Fundo

São, essencialmente, elétrons que perderam energia cinética devido a colisões inelásticas antes de abandonarem o sólido. No início do capítulo foram discutidos mais profundamente.

5.1.2 Análise Quantitativa

Uma das grandes aplicações da técnica de XPS é em análise quantitativa de materiais. As áreas dos picos em um espectro de XPS são proporcionais a quantidade de determinado material presente na amostra estudada, pois a seção de choque de fotoionização dos níveis de caroço é independente do ambiente químico em torno do elemento. Todavia, como o caminho livre médio inelástico dos elétrons é limitado, o volume de detecção é limitado às regiões próximas a superfície. A distribuição do analito nas regiões de entorno à superfície também afeta a intensidade medida (1, 5, 36).

A área abaixo do pico de XPS deve ser medida depois da subtração do *background*. Para relacionar a área do pico com a concentração atômica, é necessário considerar a região a qual a medida foi realizada. Os raios X interagem fracamente com a matéria e penetram em alguns micrômetros do *bulk*. Os fotoelétrons, por outro lado, tem um livre caminho médio inelástico curto.

Além da concentração elementar, também pode-se obter, em um espectro de XPS, a espessura de filmes finos formados por apenas um tipo de elemento. Em análise quantitativa deve-se considerar o fator de sensibilidade dos elementos químicos estudados. Este fator encontra-se em manuais dos equipamentos de XPS. Considerando um adsorbato A ocupando uma superfície B , por uma área de cobertura θ_A pode-se determinar a intensidade do pico deste substrato segundo a seguinte relação mostrada em 5.7.

$$I_A = \theta_A I_A^0 \quad (5.7)$$

Nesta relação, I_A é a intensidade do pico do adsorbato A e I_A^0 é o sinal de uma cobertura conhecida de A . Esta relação pode ser utilizada para determinar a cobertura absoluta de A quando é conhecida a cobertura relativa de A , I_A^0 . Se esta cobertura relativa não for conhecida, a cobertura absoluta pode ser determinada por qualquer cobertura arbitrária, se for utilizada uma razão entre os sinais do espectro de XPS. O sinal de B é dado pela contribuição da soma da porção descoberta $(1 - \theta_A)$. Então, a porção coberta é dada pela equação 5.8.

$$I_B = I_B^0 [1 - \theta_A + \theta_A e^{(-\frac{\alpha_A \cos \vartheta}{\lambda_A})}] \quad (5.8)$$

Onde I_B^0 é o sinal do substrato B . Então, pode-se reescrever 5.9 como:

$$\frac{I_A I_B^0}{I_B I_A^0} = \frac{\theta_A}{I_B^0 [1 - \theta_A + \theta_A e^{(-\frac{\alpha_A \cos \vartheta}{\lambda_A})}]} \quad (5.9)$$

5.1.3 Profiling e Mapeamento

A técnica de XPS também pode ser utilizada para reunir informações sobre a distribuição geométrica do material analisado em três dimensões. Quanto maior o ângulo entre o feixe de raios X e a superfície, maior a sensibilidade da técnica à mesma. Para o ângulo normal à superfície, aproximadamente 10 nm, que corresponde de 20 a 40 monocamadas do material, são detectados. Se houver necessidade de informação sobre camadas mais profundas do material, XPS pode ser utilizado simultaneamente com o processo de remoção de camadas. Este processo é denominado *sputtering* e consiste no bombardeamento da superfície do material com íons de alta energia, removendo as camadas mais superficiais. A medida da composição atômica como uma função da profundidade é chamada de *depth profiling* (1, 5, 36, 2).

A resolução espacial da técnica de XPS no plano xy é prejudicada devido a dificuldade de focalizar os raios X. Usando o feixe raios X focalizado resoluções de até $50\mu m$ são obtidas. Alternativamente, o recurso de imagem fornecido por alguns aparelhos, com um detector sensível, tem sido usado para conseguir uma resolução de $10\mu m$.

5.2 Espectroscopia Fotoeletrônica no Ultravioleta - UPS

A origem da espectroscopia de fotoelétrons não vem da excitação por meio de raios X, mas da fotoemissão ocasionada por luz ultravioleta (UV). Em meados de 1880, Hertz e Hallwachs descobriram que carga negativa era removida de um sólido devido a irradiação de luz ultravioleta. Isto é chamado Efeito Fotoelétrico. Nesta época a teoria quântica ainda não era bem estabelecida e este fenômeno não foi bem explicado até o trabalho de Einstein em 1905, o qual reconheceu que a luz é composta por fótons de energia quantizada, $h\nu$ (5, 2). Além disso, propôs uma relação linear entre a energia cinética máxima dos fotoelétrons e a energia do fóton, dada por:

$$E_k = h\nu - \Phi \quad (5.10)$$

Onde h é a constante de Planck e Φ é a função trabalho do metal. Esta equação deriva de uma equação mais geral de Einstein mostrada em 5.1. Define-se função trabalho como a energia mínima necessária para o elétron deixar o nível de Fermi (5, 2).

Os fótons na região UV excitam a fotoemissão no nível de valência. Em contrapartida à técnica de XPS, a luz UV não é usada em análise quantitativa. Todavia, como os elétrons de valência estão envolvidos com a ligação química, UPS é particularmente útil no estudo de ligações em superfícies. Além disso, as medidas de UPS, naturalmente, fornecem a função trabalho e a estrutura de bandas de sólidos, superfícies e camadas adsorvidas (5, 2).

A utilização da UPS como uma técnica de estudo de estrutura de bandas é relativamente nova, enquanto seu uso para obtenção da função trabalho é muito mais difundido. Isto se deve, em grande parte, às limitações instrumentais, como condições de ultra-alto vácuo e poderosas fontes de luz UV. Eastman e Cashion foram os primeiros a integrar uma lâmpada de Hélio em uma câmara de ultra-alto vácuo. Uma lâmpada de Hélio pode fornecer luz UV nas energias de 40,82 eV ou 21,21 eV. As linhas de emissão atômicas são extremamente estreitas, o que permite uma alta resolução do espectro. Esta resolução é, na prática, limitada pela resolução de energia do espectrômetro (5).

Algumas considerações sobre XPS também são aplicáveis ao entendimento de UPS e o Teorema de Koopman é, novamente, o ponto de partida para este entendimento (5, 2). Neste teorema, a primeira aproximação consiste no negativo da energia do orbital ser igualado a energia de ligação medida. A energia de ligação, também chamada de potencial de ionização, I_p , é a diferença entre as energias de estado final e inicial. Os efeitos de relaxação ainda devem ser considerados, porém tendem a ser menores do que observado em XPS (5).

Os espectros de UPS possuem uma alta resolução, tal que, pequenos deslocamentos e picos satélites são facilmente detectados. Estes satélites podem, em princípio, abranger a estrutura vibracional. Uma resolução normal é insuficiente, na maioria das vezes, para a detecção de estruturas vibracionais, mas em alta resolução isto é observado. Além disso, outra dificuldade para a observação destas estruturas vem da largura dos picos das moléculas adsorvidas. Essas moléculas estão fortemente acopladas ao substrato. A interação adsorbato-substrato permite tempos de vida de estado excitado de até 10^{-15} segundos. Isto se traduz em picos de largura próximas a 1 eV, que são muito largos para observar transições vibracionais (5).

Espécies fisicamente adsorvidas estão mais fracamente acopladas e isto permite a observação das estruturas vibracionais em alguns casos. Espectros de alta resolução, neste caso, podem conter informações não somente sobre os elétrons e seus tempos de excitação, como também interações elétron-fônon e espalhamento causado por defeitos na estrutura (5).

Os espectros de UPS são comumente associados a Energia de Fermi, E_F . A Energia do nível de Fermi, rigorosamente falando, é definida para sistemas à temperatura de zero absoluto. Neste caso, define-se como a energia do nível de mais alta energia ocupado, pois nesta temperatura, todos os níveis com energia menor do que o nível de Fermi estariam ocupados, isto é, probabilidade de ocupação igual a 1 e todos os níveis com energia maior do que este nível estariam desocupados, portanto, com probabilidade de ocupação igual a zero. Para sistemas em temperaturas não nulas, a probabilidade de ocupação é dada pela distribuição de Fermi-Dirac, mostrada em 5.11 (5).

$$n_i(\epsilon, \mathbf{T}) = \frac{g_i}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (5.11)$$

onde n_i é o número de partículas no estado ϵ , g_i é o grau de degenerescência no estado i , ϵ é a energia no estado i -ésimo, μ é o potencial químico, T é a temperatura e k_B é a constante de Boltzmann.

Elétrons são férmions, isto é, possuem spin semi inteiro. Portanto, são regidos pela estatística de Fermi. Esta estatística diz que um dado estado quântico deve ser ocupado por um e somente um férmion, o que significa que a probabilidade máxima de ocupação de um estado quântico é igual a 1. Em uma dada amostra, os elétrons estão confinados através de um potencial atrativo exercido pelos íons positivos da rede. Esses potenciais, segundo a teoria quântica, apresentam níveis de energia discretos. Para átomos isto se traduz nos níveis atômicos de energia, enquanto que, para sólidos cristalinos, a aproximação atômica leva ao agrupamento dos estados em bandas de energia. Estas bandas são regiões de energia permitida para os elétrons, separadas umas das outras por regiões de energias proibidas, denominadas *gap*.

Uma energia de ligação igual a zero, $E_B = 0$, corresponde a E_F . Com esta convenção, a função trabalho da amostra (Φ_a), bem como a escala absoluta de energia para um espectro de UPS é facilmente interpretado. Porém, por razões experimentais, isto não é tão simples quanto a relação estabelecida por Einstein. A função trabalho do espectrômetro, Φ_{sp} deve ser considerada na interpretação da energia cinética medida do elétron, como mostrado em 5.12. A figura 8 ilustra a influência de Φ_{sp} em um espectro de fotoelétrons.

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi_{sp} \quad (5.12)$$

Para a excitação dos elétrons da amostra por um fóton de energia $h\nu$ fixa, a energia cinética máxima do fotoelétron é dada pela equação 5.13:

$$E_{Kmax} = h\nu - \Phi_{sp} \quad (5.13)$$

E a energia cinética mínima é dada por:

$$E_{Kmin} = \Phi_a - \Phi_{sp} \quad (5.14)$$

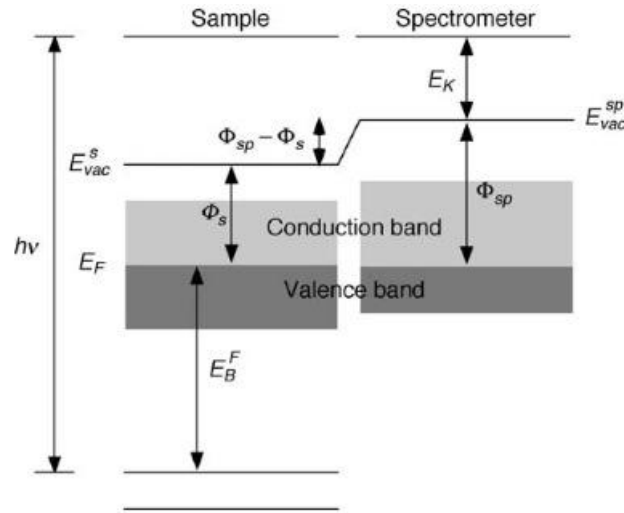


Figura 8: Representação da Função Trabalho do Espectrômetro.

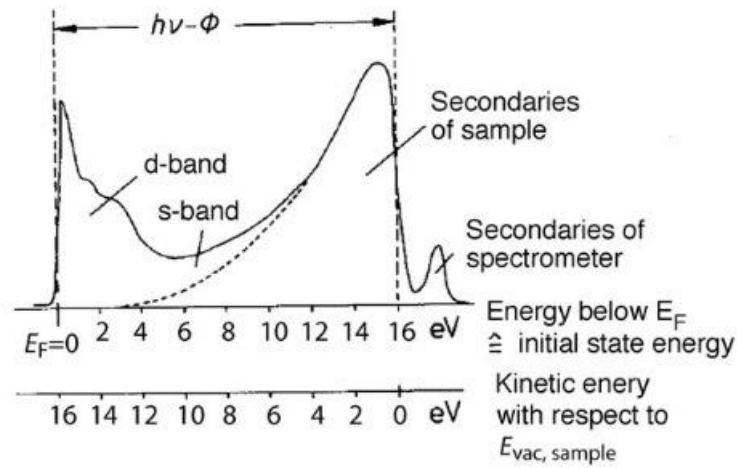


Figura 9: Determinação da Função Trabalho da amostra.

A figura 9 indica a possibilidade de um sinal proveniente de elétrons secundários emanando do espectrômetro. Este sinal é facilmente discriminado a partir da aplicação de uma tensão na amostra. A largura do espectro é dada por:

$$\Delta E = E_{K\text{máx}} - E_{K\text{mín}} = h\nu - \Phi_a \quad (5.15)$$

Esta pode, então, ser utilizada para a determinação da função trabalho da amostra, Φ_a :

$$\Phi_a = h\nu - \Delta E \quad (5.16)$$

6 Espectroscopia por Perda de Energia dos Elétrons em modo de Reflexão

A espectroscopia por perda de energia dos elétrons, EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*), consiste no bombardeamento de elétrons em um sólido e retro dispersão deste sólido. Esta técnica é, geralmente, utilizada, na identificação de espécies químicas em um filme fino. EELS podem ocorrer dois modos: o modo de transmissão de elétrons, que é realizado normalmente para uma amostra preparada para análise por microscopia eletrônica de transmissão e o modo de reflexão, chamado *Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy*, REELS (5).

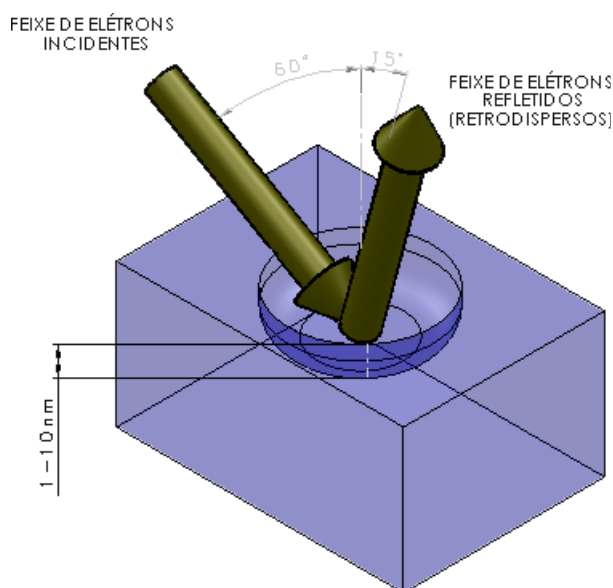


Figura 10: Representação pictórica da incidência e reflexão dos elétrons.

No caso de REELS a análise é feita em modo de reflexão de elétrons (10). Isto quer dizer que a perda de energia se dá através de choques inelásticos dos elétrons incidentes durante o percurso de entrada e saída do material. Esta perda de energia é determinada pela diferença de energia do pico elástico do material e o espectro de energias detectadas. O pico elástico corresponde aos elétrons que sofrem colisões elásticas com o material e, portanto, possuem energia cinética igual à inicial (3, 4, 5).

Parte II

Métodos

7 Síntese do Azul da Prússia e Análogos

Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram sintetizadas pelo grupo do professor Aldo Zarkin, da Universidade Federal do Paraná. A síntese dos nanocompósitos se deu através de um método inovador desenvolvido pelo Grupo de Química de Materiais da UFPR.

7.1 Síntese dos nanotubos de carbono preenchidos com ferro e óxidos de ferro

Os nanotubos de carbono foram obtidos através da pirólise do ferroceno em atmosfera controlada. Pode-se descrever esta síntese resumidamente. O ferroceno é pirolisado no interior de um tubo de quartzo inserido em um forno tubular de duas regiões em um sistema fechado com fluxo controlado de argônio.

A primeira região é aquecida a 300°C para que ocorra a sublimação do precursor, que é, então, arrastado pelo fluxo de argônio até a segunda região do forno, pré-aquecida a 900°C. Nesta região ocorre a formação dos nanotubos de carbono do tipo MWCNT, os quais possuem cavidades parcialmente preenchidas com ferro metálico e óxidos de ferro (NFe). Com o objetivo de remover impurezas que porventura estivessem presentes nestes NTCs, os mesmos foram submetidos a diferentes tratamento com ácido trifluoracético.

7.2 Obtenção dos filmes de nanotubos de carbono

Os filmes NFe foram preparados usando dispersões desses nanotubos em 1-metil-2-pirrolidona. A dispersão foi previamente preparada e depositada sobre ITO através da técnica de *dip coating*. Os filmes NCo foram produzidos de maneira semelhante ao NFe. Porém, ao utilizando-se cobaltoceno como fonte de cobalto.

7.3 Síntese eletroquímica de azul da Prússia sobre eletrodos de ITO

Os filmes de azul da Prússia foram depositados, sem a presença dos NTCs, sobre ITO de acordo com o procedimento descrito na literatura. Utilizou-se um eletrodo de ITO previamente tratado, o qual foi submetido à ciclagem em potencial de 0,0V à 1,0V em uma solução contendo $2 \times 10^{-3} molL^{-1}$ de $K_3[Fe(CN)_6]$, $2 \times 10^{-3} molL^{-1}$ de $FeCl_3$, $0,1 molL^{-1}$ de KCl e $1,0 molL^{-1}$ de HCl. Foram aplicados 20 ciclos, com posterior lavagem do eletrodo com água destilada e tratamento térmico a 150°C.

7.4 Obtenção dos filmes nanocompósitos

Os filmes compósitos foram obtidos a partir do método inovador desenvolvido no Grupo de Química de Materiais da UFPR (37), o qual consiste na ciclagem do filme de NTC em uma solução $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl sem adição de Fe^{III} , na velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Após a ciclagem, os filmes foram lavados com água destilada e passaram por tratamento térmico a uma temperatura de 150°C . A figura 11 representa o processo de deposição do azul da Prússia na superfície dos nanotubos.

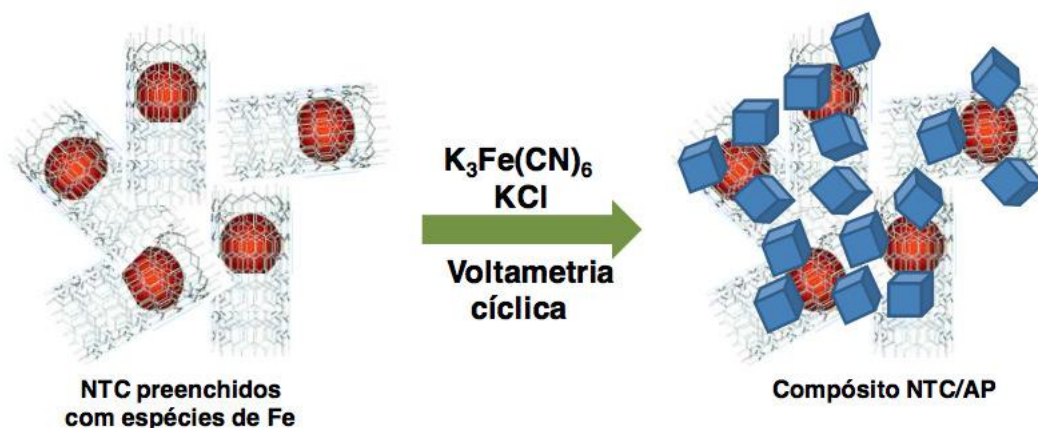


Figura 11: Representação da deposição dos nanocubos de azul da Prússia sobre os nanotubos de carbono com cavidades preenchidas com espécies de ferro.

8 Análise Espectroscópica

8.1 Experimental

Os espectros de XPS, UPS e REELS foram adquiridos utilizando o espectrômetro UHV Thermo Scientific ESCALAB 250 Xi equipado com um analisador de energia cinética de elétrons hemisférico. Um canhão de elétrons de baixa energia e íons Ar^+ foram usados durante todas as medidas para prevenir carregamento da superfície.

Para as medidas de XPS foi utilizada uma fonte monocromatizada $\text{AlK}\alpha$ de energia de excitação $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ com o tamanho do spot de raios-X de $650 \mu\text{m}$. O analisador de energia cinética dos elétrons foi operado com energia de passagem constante de 25 eV para espectros de alta resolução e 40 eV para varredura completa (*survey*). O erro nos valores de energia das condições experimentais do XPS de alta resolução é estimado em 0.3 eV . Já para as medidas de UPS, foi utilizada uma fonte de descarga de HeI (21.0 eV) com energia de passagem igual a 10 eV .

Para as medidas de REELS, foi utilizada uma fonte primária de elétrons com energia de 1000 eV e tamanho de spot de $150 \mu\text{m}$. Uma corrente de elétrons de 5 nA e energia de passagem constante igual a 12 eV . A largura meia altura, *FWHM*, do pico elástico nestas condições experimentais foi de 0.6 eV .

8.1.1 Sistema de ultra-alto vácuo (UHV)

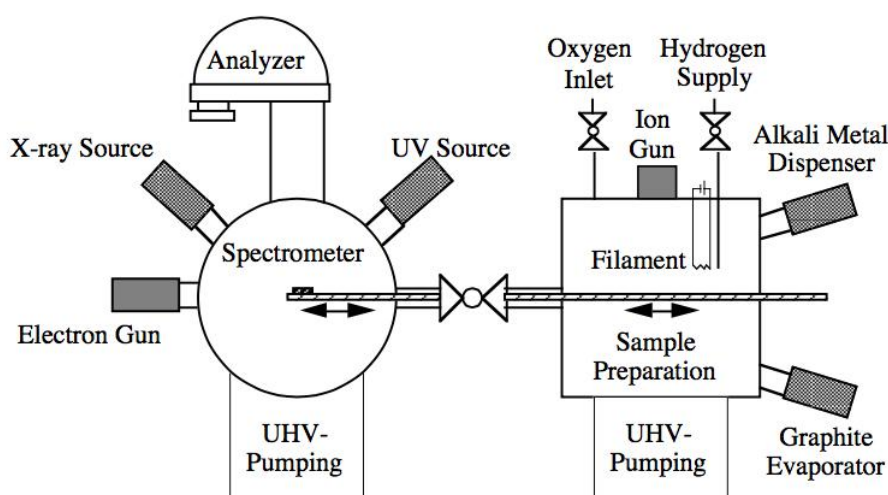


Figura 12: Representação do sistema de vácuo para o espectrômetro de raios-X.

Uma representação do sistema de vácuo utilizado é mostrada na figura 12. Consiste de duas câmaras as quais estão separadas por uma válvula. A pressão no interior da câmara de análise é da ordem de 10^{-9} mbar, que é uma condição de UHV. A câmara de preparação possui pressão na ordem de 10^{-6} mbar (alto vácuo - "*High Vacuum*", HV). As amostras foram inicialmente depositadas sobre um suporte localizado em um manipulador o qual pode ser movido da câmara de preparação para a câmara de análise, onde as medidas foram realizadas. Esta condição de vácuo é importante para evitar a contaminação da superfície por adsorção de moléculas presentes no ar em pressões mais elevadas.

8.2 Tratamento de dados

O software Thermo Scientific Advantage versão 4.61 foi usado para obter e processar os espectros XPS, UPS e REELS. Uma combinação linear de funções Gaussianas e Lorentzianas foi selecionada para o tratamento dos espectros, enquanto a função Shirley foi usada para correção do background. Para todos os espectros a calibração da energia de ligação foi feita usando o pico de Au ($4f_{7/2}$) à 84.0 eV. As determinações do *gap* eletrônico nos espectros de REELS e a função trabalho nos espectros de UPS foram realizadas com o auxílio do software Origin, versão 8.0.

Parte III

Resultados

9 Análise dos Espectros de XPS

9.1 Análise dos espectros de XPS para o nanocompósito contendo Azul da Prússia

9.1.1 Análise elementar para os filmes NFe, AP e NFeAP

Inicialmente foi realizada uma varredura completa da superfície dos materiais estudados. Para os filmes NFe, AP e NFeAP. Os espectros *long scan* dos três materiais são mostrados na figura 13. Na tabela 1 encontram-se os percentuais atômicos das espécies encontradas em cada um dos filmes.

Em NFe há predominância de carbono (84,68%) devido aos nanotubos serem basicamente constituídos desta espécie. A presença de estanho e índio deve-se à constituição do ITO (óxido de Estanho dopado com Índio), substrato sobre o qual o NFe foi depositado. O fato dos constituintes do substrato serem observados nesta varredura indica que o filme tem uma espessura muito fina.

A presença de ferro em NFe se deve às espécies constituídas deste elemento (óxidos de ferro e ferro metálico), que encontram-se no interior das cavidades dos nanotubos de carbono (do tipo *MWCNT*). A presença de oxigênio se deve aos óxidos de ferro, com sua contribuição minoritária de impurezas existentes na superfície deste material.

No filme AP há presença de carbono, ferro, nitrogênio, oxigênio e potássio, provenientes do azul da Prússia. Mais uma vez, há presença de estanho e índio devido ao substrato ITO. Da mesma maneira, a contribuição do oxigênio, além de ocorrer devido às moléculas de água aprisionadas na estrutura do AP, vem de impurezas na superfície do material.

Para o NFeAP, há carbono, ferro, nitrogênio, oxigênio e potássio provenientes do azul da Prússia. Porém, desta vez o ferro também pode ocorrer devido às espécies presentes no interior dos nanotubos de carbono. Mais uma vez, estanho e índio estão presentes devido ao substrato ITO e o oxigênio pode também ser proveniente de contaminantes na superfície do material.

Tabela 1: Análise elementar e seus respectivos percentuais atômicos para o NFe, AP e NFeAP.

% Atômico	Carbono	Estanho	Ferro	Índio	Nitrogênio	Oxigênio	Potássio
NFe	84,68	0,59	0,61	3,23	-	10,89	-
AP	52,90	0,29	2,35	0,90	30,44	9,97	3,16
NFeAP	64,27	0,56	2,34	4,16	9,10	15,18	0,44

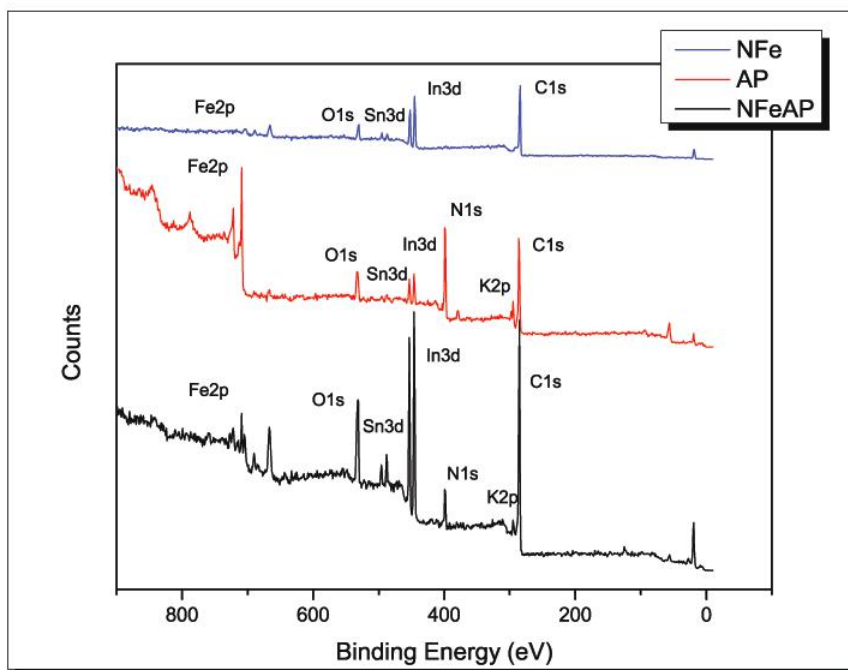


Figura 13: Espectros de varredura completa (*survey* ou *long scan*) para os filmes NFe, AP e NFeAP.

9.1.2 Espectros em alta resolução para os filmes NFe, AP e NFeAP

Foram realizadas também medidas em alta resolução na borda 1s do carbono, 2p do ferro e 1s do nitrogênio a fim de melhor investigar os estados de oxidação e as ligações entre as espécies na superfície destes filmes. Para o filme NFe também foi realizada a medida em alta resolução para a borda 1s do oxigênio.

9.1.2.1 Espectros em alta resolução para o filme NFe

Para o NFe os espectros em alta resolução estão mostrados na figura 14. Os dados para o Fe2p estão explicitados na tabela 2. A partir do espectro e desta tabela observa-se a presença de ferro em estado de oxidação (II) e (III). A partir das energias de ligação onde estas espécies se encontram, elas podem ser associadas aos óxidos Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . Estas espécies, além do αFe , são resultantes da decomposição do ferroceno, que é um precursor na formação dos NFe (38, 39, 40).

A análise do espectro em alta resolução para a borda do carbono 1s está mostrada na tabela 3. O pico correspondente à $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H}$ ocorre devido aos átomos de carbono presentes na estrutura dos nanotubos de carbono. Os picos relacionados ao $\text{C}-\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ e $\text{C}=\text{O}$ estão relacionados majoritariamente aos óxidos de ferro presentes nas cavidades dos NTCs, mas também existe uma contribuição relacionada a impurezas existentes na superfície do material (39, 40).

No espectro em alta resolução do O1s há um pico atribuído como *oxide*. Este pico está relacionado com os óxidos de ferro presentes na estrutura do NFe. Os picos atribuídos ao $\text{O}-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ estão também relacionados com a existência de óxidos de ferro (38, 39).

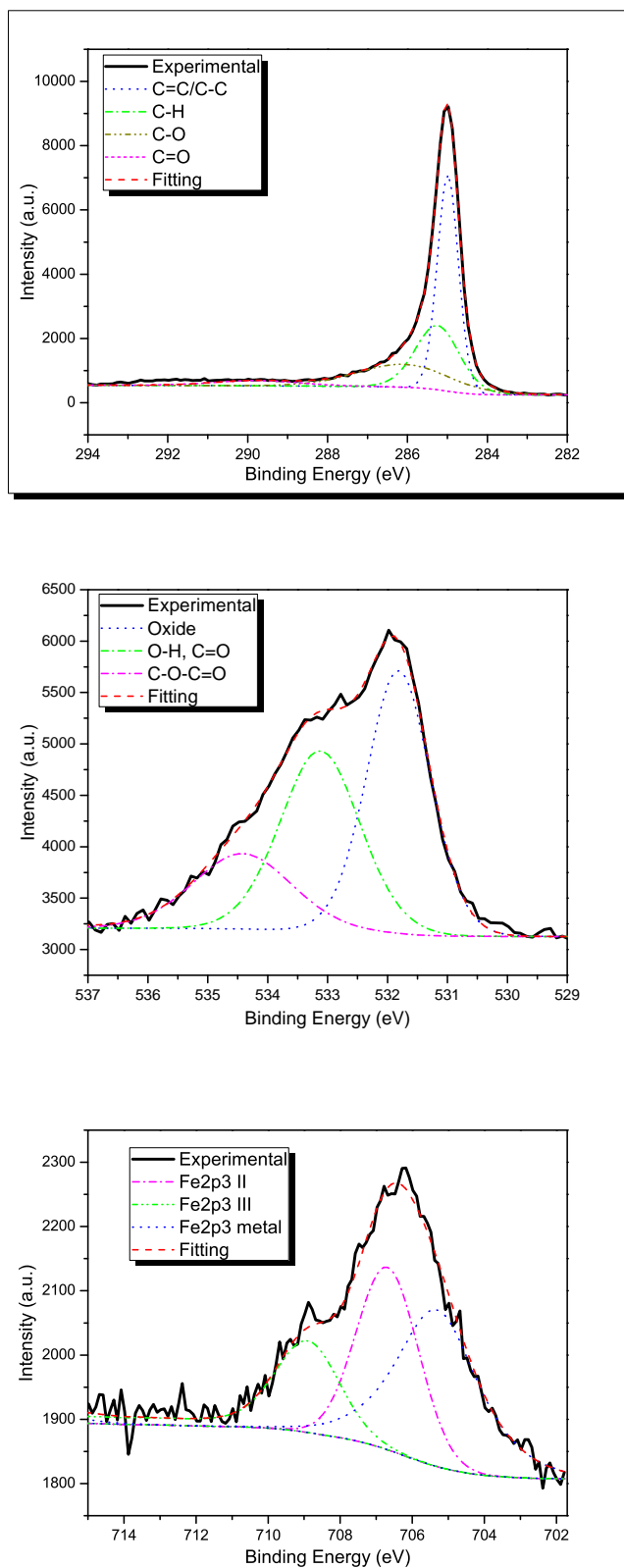


Figura 14: Espectros de XPS em *high resolution* das bordas C1s, O1s e Fe2p para o NFe.

Tabela 2: Estados de oxidação do Ferro e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NFe.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
Fe metal.	704,26	2,77	3517,57	0,56
Fe(II)	705,49	1,47	795,91	0,14
Fe(III)	707,32	1,68	439,51	0,30

Tabela 3: Energia de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos para o C1s no NFe.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
C=C/C-C	284,97	0,64	7196,52	22,95
C-H	285,15	1,05	9393,88	13,88
C-O	286,08	1,05	9393,88	13,88
C=O	286,16	2,25	4824,73	6,64
<i>Plasmon</i> $\pi - \pi^*$	291,79	3,05	1694,35	2,34

Tabela 4: Análise do espectro de alta resolução com suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do O1s para o NFe.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
Oxide	531,81	1,25	3485,59	5,18
O-H, C=O	533,12	1,57	2979,73	4,43
C-O-C=O	534,42	1,95	1544,17	2,30

9.1.2.2 Espectros em alta resolução para o filme AP

A figura 15 mostra os espectros em alta resolução para o C1s, no canto superior esquerdo, Fe2p no canto superior direito e N1s no canto inferior esquerdo. O tratamento dos dados destes espectros foram realizados e os resultados obtidos foram organizados nas tabelas 5, 6 e 7.

O pico em 286,07 eV é atribuído à ligação C≡N, presente na estrutura do azul da Prússia. Os átomos de carbono ligados a oxigênio são devido a contaminantes na superfície deste filme. Além disso, em 293,71 eV e 296,61 eV ocorrem dois picos atribuídos ao acoplamento spin-órbita do K2p (41).

O espectro em alta resolução para o Fe2p mostra dois picos atribuídos ao ferro. O pico em 708,81 eV corresponde ao Fe^{II} e o pico em 709,68 eV corresponde ao Fe^{III}. Além disso, o pico em 712,56 eV é atribuído ao satélite *shake-up* para o Fe^{II} (42).

O espectro para o N1s mostra um pico em 397,18 eV atribuído à ligação C≡N presente no [Fe(CN)₆]⁴⁻, que compõe o azul da Prússia. Os outros dois picos também são atribuídos ao C≡N (41).

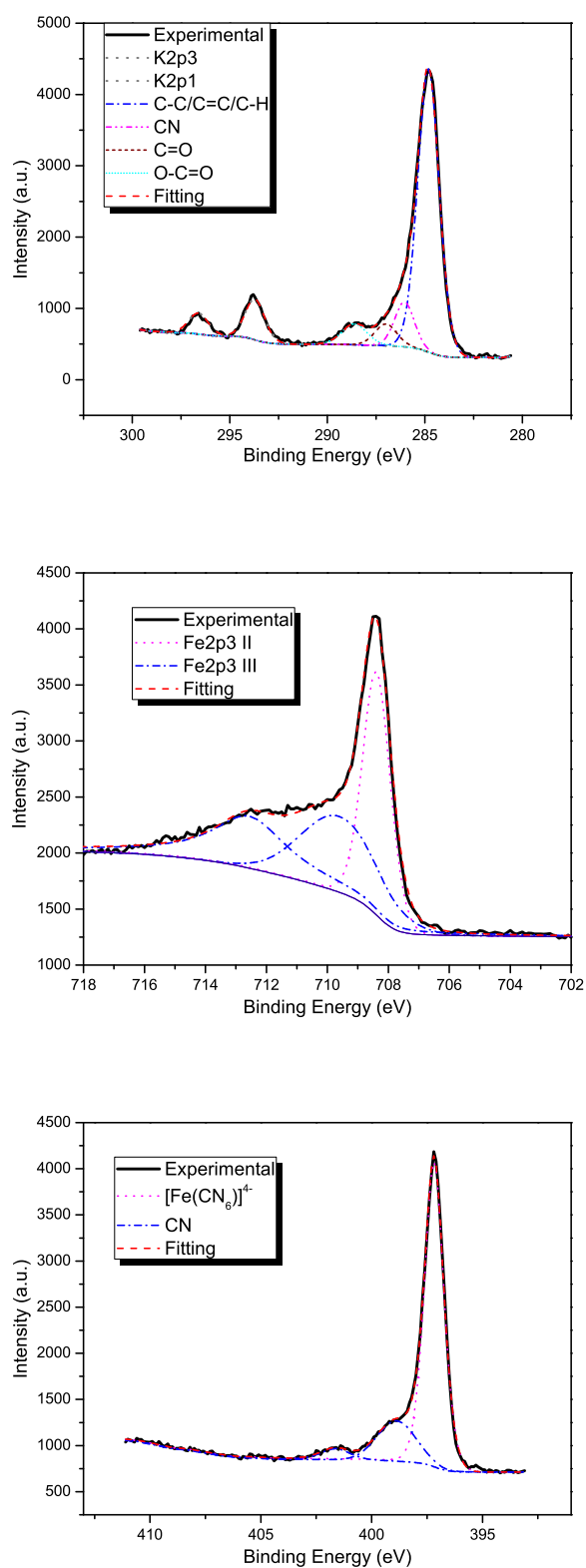


Figura 15: Espectros de XPS em *high resolution* das bordas C1s, Fe2p e N1s para o AP.

Tabela 5: Estados de oxidação do Ferro e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o AP.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
Fe(II)	708,81	1,02	8749,72	1,87
Fe(III)	709,68	2,59	6639,43	1,42

Tabela 6: Energia de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos para o C1s no AP.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
C=C/C-C	284,82	1,29	7764,73	16,55
C≡N	286,07	1,25	1773,05	3,78
C=O	287,07	1,28	854,63	1,82
O-C=O	288,89	1,66	653,82	1,39

Tabela 7: Energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do N1s para o AP.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$	397,18	1,02	3880,51	1,99
N≡C	398,88	2,05	953,53	0,49
N≡C	401,62	1,52	228,13	0,12

9.1.2.3 Espectros em alta resolução para o filme nanocompósito NFeAP

A figura 16 mostra os espectros em alta resolução para as bordas do 1s do carbono (canto superior esquerdo), 2p do ferro (canto superior direito) e 1s do nitrogênio (canto inferior esquerdo). Os resultados obtidos através do tratamento de dados para os três espectros foram organizados nas tabelas 8, 9 e 10.

O espectro em alta resolução para o C1s mostra um pico em 284,88 eV atribuído às ligações C-C presentes nos nanotubos de carbono. O pico em 285,17 eV corresponde às ligações C-H presentes nos *MWCNT* (43). O pico em 285,76 eV corresponde à ligação C≡N, que corresponde ao ligante ciano, presente na estrutura do azul da Prússia (44). Os dois picos observados em 294,43 eV e 297,23 eV são atribuídos aos acoplamentos spin-órbita do K2p. O potássio também está presente na estrutura do azul da Prússia (hexacianoferrato de potássio (III)). Além disso, observa-se um pico em 290,10 eV, o qual pode ser atribuído à transições $\pi - \pi^*$. Estas transições correspondem a elétrons livres do plano gráfico.

No espectro de camada interna correspondente ao Fe2p, observam-se dois grupos de dois picos: o primeiro grupo possui um pico em 708,95 eV, que corresponde ao Fe^{II} e o segundo pico em 713,13 eV, atribuído ao seu respectivo satélite *shake-up*. O segundo grupo possui um pico em 709,68 eV, que corresponde ao Fe^{III} e um segundo pico em 716,24 eV, correspondente ao seu respectivo satélite *shake-up*. Estas espécies estão presentes na estrutura do azul da Prússia (KFe^{III}[Fe^{II}(CN)₆]) (43, 44).

Já para o espectro em alta resolução do N1s confirma-se a presença de ligações C≡N características para o azul da Prússia, sendo o pico centrado em 398,22 eV relacionado à ligação entre os ligantes ciano e o centro metálico Fe^{II} (43, 44).

Tabela 8: Estados de oxidação do Ferro e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NFeAP.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
Fe(II)	708,95	0,94	812,95	0,04
Fe(III)	709,68	2,18	318,12	0,02

Tabela 9: Energia de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos para o C1s no NFeAP.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
C=C/C-C	284,88	0,52	2381,95	0,82
C-H	285,17	0,84	3797,45	1,31
C≡N	285,76	1,53	3006,99	1,04
C=O	287,15	2,19	993,22	0,34
<i>Plasmon</i> $\pi - \pi^*$	290,10	3,42	655,69	0,23

Tabela 10: Energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do N1s para o AP.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
[Fe(CN) ₆] ⁻⁴	398,22	0,95	2594,22	5,72
N≡C	399,78	2,64	799,38	0,98
N≡C	402,15	1,54	297,76	0,37

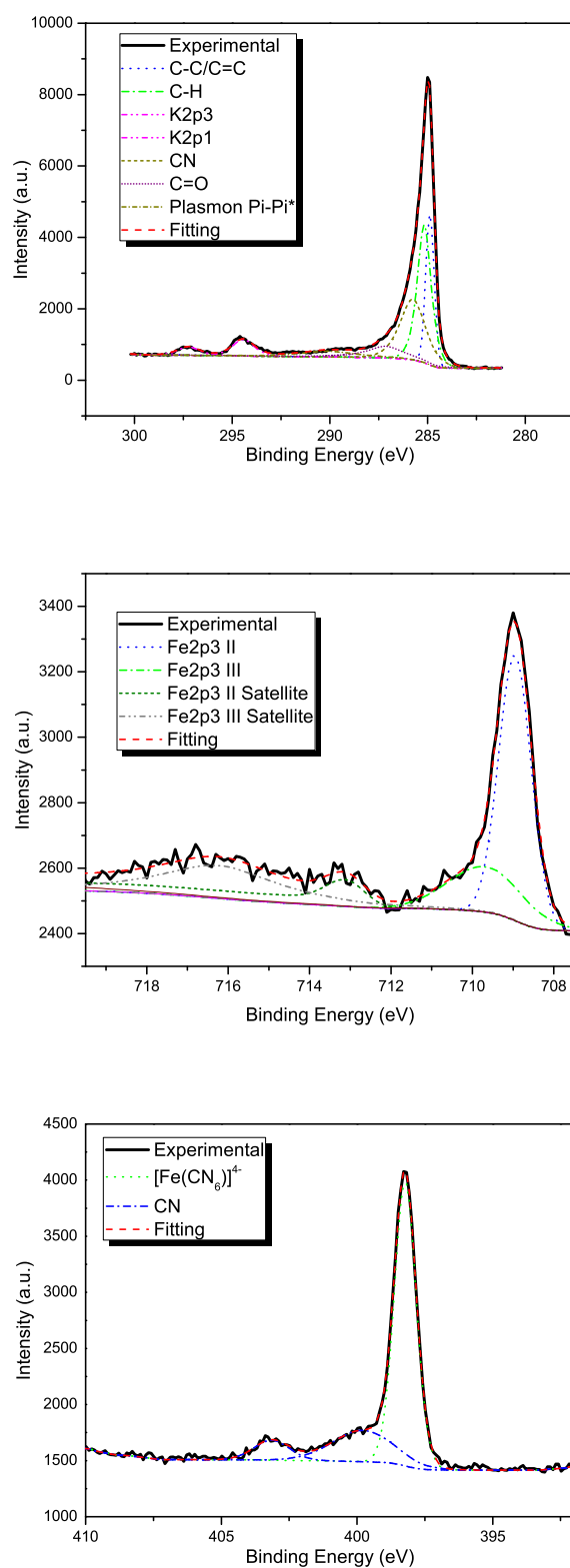


Figura 16: Espectros de XPS em *high resolution* das bordas C1s, Fe2p e N1s para o NFeAP.

9.2 Análise dos espectros de XPS para o nanocompósito contendo Púrpura de Rutênio

9.2.1 Análise elementar

Inicialmente foi realizada uma varredura completa da superfície dos material. O espectro *long scan* está mostrado na figura 17. Na tabela 11 encontram-se os percentuais atômicos das espécies encontradas neste filme.

Observa-se a presença de ferro, rutênio, nitrogênio e potássio, que são espécies presentes na constituição do análogo de rutênio. A presença de oxigênio ocorre devido a espécies resultantes da decomposição dos precursores na formação do nanocompósito e também devido a espécies contaminantes tais como oxigênio adsorvido na superfície. (45)

Tabela 11: Análise elementar e seus respectivos percentuais atômicos para o NFePR.

% Atômico	Carbono	Estanho	Ferro	Rutênio	Índio	Nitrogênio	Oxigênio	Potássio
NFePR	72,91	-	0,10	1,33	0,88	5,39	7,39	0,41

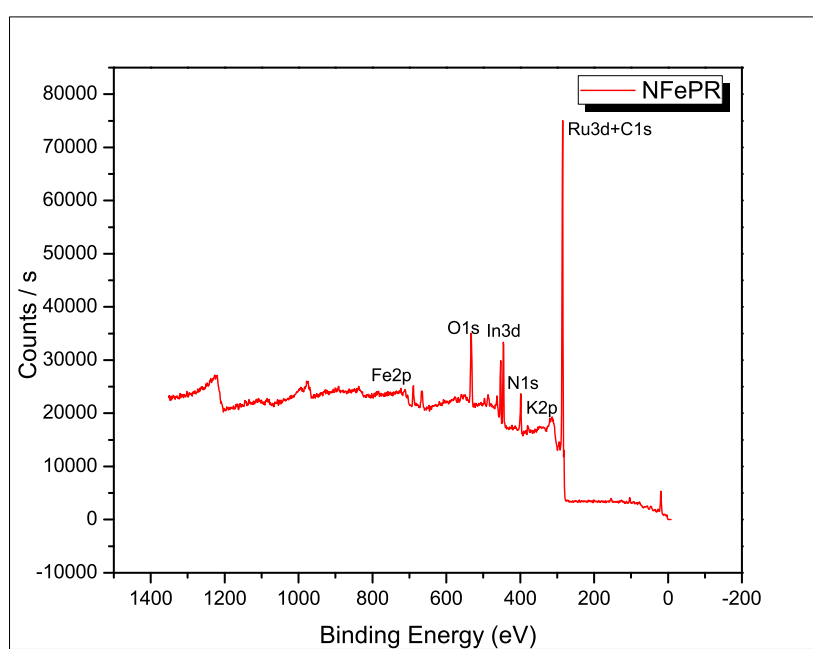


Figura 17: Espectro de varredura completa (*survey* ou *long scan*) para o filme NFePR.

9.2.2 Espectros em alta resolução para o filme NFePR

Na figura 18 estão os espectros em alta resolução para o C1s+Ru3d (canto superior esquerdo), N1s (canto superior direito) e Fe2p (canto inferior esquerdo). A região do espectro correspondente ao C1s se sobrepõe à região correspondente aos picos relacionados ao Ru3d. A partir da desconvolução dos picos, atribui-se aos spin-órbita do Ru3d os picos centrados em 281,50 eV e 285,90 eV, os quais correspondem ao Ru^{II} (45). Centrado em 285,74 eV encontra-se o pico relacionado a ligação C≡N, associado ao ligante ciano, presente na estrutura deste análogo. Os picos em 284,81 eV (C=C/C-C) e 285,11 eV (C-H) correspondem às ligações carbono-carbono dos nanotubos, predominantemente. Os resultados do tratamento de dados para este espectro estão explicitados na tabela 14.

Para o N1s foram encontrados três picos: o primeiro, em 398,44 eV, é atribuído C≡N, confirmando a atribuição no espectro do C1s. Esta ligação está associada ao ligante ciano presente na estrutura do análogo. O segundo e o terceiro picos são associados às ligações Fe-N e Ru-N, respectivamente. Portanto, de acordo com o esperado para a estrutura cristalina deste análogo há ligações N-Fe-C-N-Ru (45). Os resultados do tratamento de dados para este espectro estão explicitados na tabela 13.

No espectro Fe2p há um pico em 705,23 eV, atribuído ao Fe elementar, provavelmente resultante da decomposição do ferroceno. O pico em 708,16 eV corresponde ao Fe^{II} e o multipeto após estes é atribuído ao Fe^{III}. Como o ferro neste caso possui spin alto uma divisão em multipletos com picos mais alargados é esperada. Na tabela 12 estão mostrados os resultados obtidos a partir do tratamento de dados (46).

Tabela 12: Estados de oxidação do Ferro e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NFePR.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
Fe metal.	705,23	3,32	936,42	0,04
Fe(II)	708,16	1,27	70,22	0,01
Fe(III)	711,39	2,68	905,30	0,04
	713,93	2,66	497,38	0,02
	716,23	2,81	340,10	0,02

Tabela 13: Energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do N1s para o NFePR.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
C≡N	398,44	1,01	1264,89	0,45
Fe-N	400,62	2,00	292,94	0,10
Ru-N	403,57	1,66	172,03	0,06

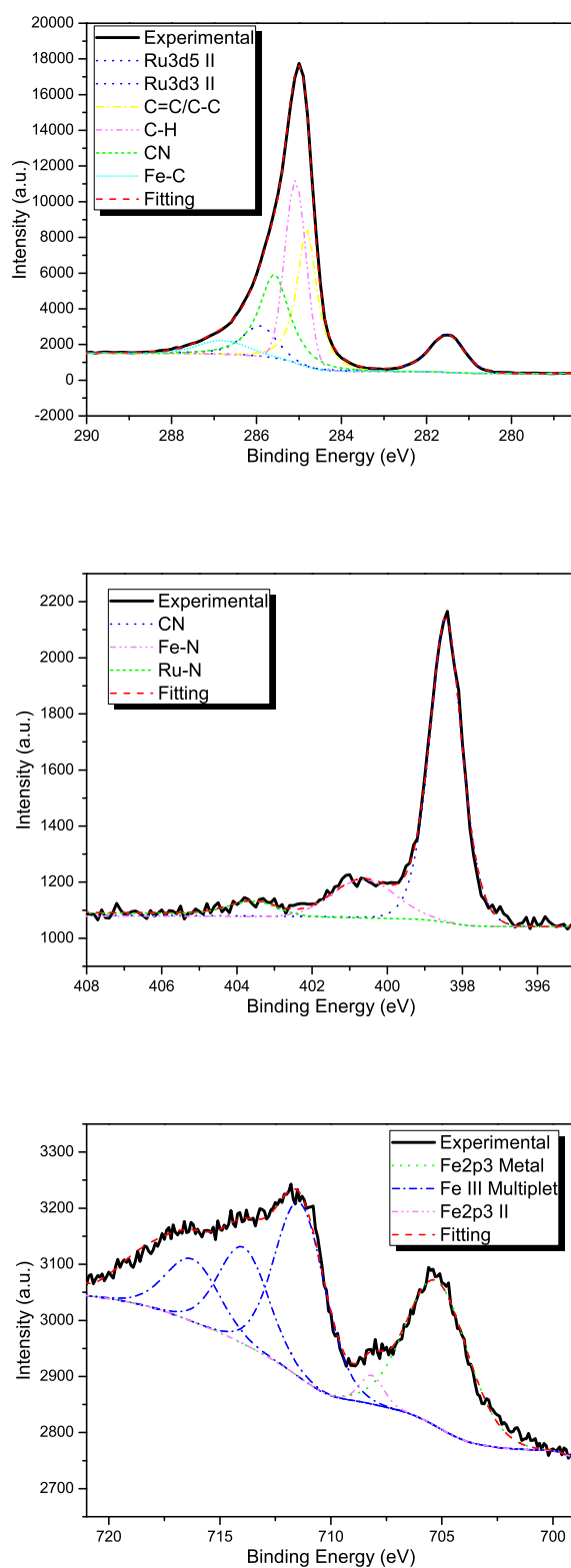


Figura 18: Espectros de XPS em *high resolution* das bordas C1s, N1s e Fe2p para o NFePR.

Tabela 14: Energia de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos para o C1s+Ru3d no NFePR.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
Ru ^{II}	281,50	0,68	2540,64	0,10
C=C/C-C	284,81	0,55	5469,51	1,80
C-H	285,11	0,69	8081,46	2,66
C≡N	285,74	0,83	3776,37	1,24
Fe-C	286,89	1,38	1041,15	0,34

9.3 Análise dos espectros de XPS para o nanocompósito contendo Hexacianoferrato de Cobalto

9.3.1 Análise elementar para os filmes NCo, CoHCFE, NCoCoHCFE2 e NCoCoHCFE4

Inicialmente foi realizada uma varredura completa da superfície dos filmes NCo, CoHCFE, NCoCoHCFE2 e NCoCoHCFE4. Os espectros *long scan* dos quatro materiais são mostrados na figura 19. Na tabela 15 encontram-se os percentuais atômicos das espécies encontradas em cada um dos filmes.

Observa-se que em relação aos filmes apresentados na tabela 1, os percentuais atômicos de Estanho e Índio são menores na superfície destes materiais. Isto significa que os filmes NCo, CoHCFE, NCoCoHCFE4 e NCoCoHCFE2 apresentam uma cobertura mais homogênea sobre o substrato de ITO em relação aos filmes NFe, AP e NFeAP.

Para o filme NCo há um percentual atômico maior de oxigênio em relação aos outros filmes da tabela 15. Isto ocorre majoritariamente devido a formação de óxidos de cobalto nas cavidades dos NTCs, assim como ocorre no filme NFe. Porém, existem contaminantes na superfície do material tais como oxigênio adsorvido, que contribui para o aumento do percentual atômico desta espécie.

Tabela 15: Análise elementar e seus respectivos percentuais atômicos para o NCo, CoHCFE, NCoCoHCFE2 e NCoCoHCFE4.

% Atômico	Carbono	Estanho	Ferro	Cobalto	Índio	Nitrogênio	Oxigênio	Potássio
NCo	62,35	0,62	-	1,18	4,62	-	19,88	-
CoHCFE	30,67	-	2,11	2,01	0,19	12,87	10,85	1,93
NCoCoHCFE2	37,29	-	1,64	0,92	0,35	7,66	6,12	2,61
NCoCoHCFE4	38,08	-	1,06	0,66	0,40	11,06	6,36	2,35

Nos filmes CoHCFé, NCoCoHCFé2 e NCoCoHCFé4 o percentual atômico de oxigênio ocorre devido a oxidação de espécies precursoras à formação do hexacianoferrato de cobalto, além de oxigênio adsorvido na superfície. Comparando os nanocompósitos em diferentes pHs, observa-se que o percentual de oxigênio em pH menor é inferior em relação a este percentual em pH mais elevado. Isto é um indicativo de que o cobalto das espécies precursoras, em menor pH, foi convertido para a formação do hexacianoferrato de cobalto em comparação com o mesmo nanocompósito preparado em pH mais elevado.

Nos filmes CoHCFé, NCoCoHCFé2 e NCoCoHCFé4 foi observada a presença das espécies: cobalto, ferro, nitrogênio, carbono e potássio, que constituem o hexacianoferrato de potássio. O carbono, especificamente, provém também de outras contribuições, tais como as espécies precursoras (cobaltoceno) e no caso dos nanocompósitos, dos NTCs. A razão Co/Fe para o CoHCFé é de 0,95. Já para os nanocompósitos em pH igual a 2 e 4 são, respectivamente, 0,56 e 0,62. Observa-se que os percentuais atômicos para o ferro e o cobalto são maiores para o NCoCoHCFé2 em comparação com o NCoCoHCFé4.

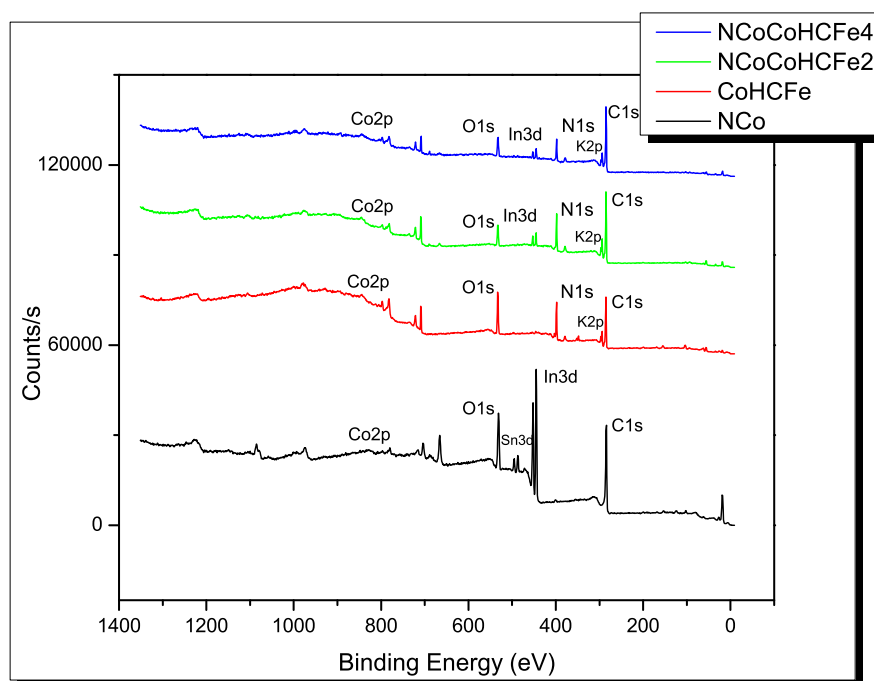


Figura 19: Espectros de varredura completa (*survey* ou *long scan*) para os filmes NCo, CoHCFé, NCoCoHCFé4 e NCoCoHCFé2.

9.3.2 Espectros em alta resolução para o filme NCo

A figura 20 mostra os espectros em alta resolução de C1s, O1s e Co2p para o filme NCo. Os resultados obtidos a partir do tratamento de dados estão organizados nas tabelas 16, 17 e 18. A desconvolução do pico referente à borda 2p do cobalto resulta em dois picos referentes ao cobalto em estado de oxidação II e seu respectivo satélite *shake-up* e outros dois picos atribuídos ao cobalto em estado de oxidação III e seu respectivo pico satélite *shake-up* (47).

A desconvolução dos picos do C1s resulta em cinco picos. O primeiro, com energia de ligação 284,85 eV foi atribuído ao C=C/C–C. Assim como no NFe, estas ligações são associadas às ligações carbono-carbono existentes nos NTCs. O pico centrado em 285,11 eV pode ser atribuído tanto à ligação C–O quanto C–H. A existência de C–O ocorre devido a presença de óxidos de cobalto. Esta ligação representa uma interação química entre os átomos de carbono presentes nos NTCs e os de oxigênio constituintes dos óxidos de cobalto. Pela mesma razão, os picos em 285,80 eV e 286,88 eV podem ser atribuídos à C=O e O–C=O, respectivamente. É importante salientar que a superfície do material pode conter contaminação por espécies contendo oxigênio. Portanto, as ligações carbono-oxigênio podem, minoritariamente, representar também contaminação do material.

Para o espectro do O1s foram encontrados três picos em 532,24 eV, 533,69 eV e 534,87 eV. O primeiro foi atribuído aos átomos de oxigênio presentes nos óxidos de cobalto. Os outros dois picos foram atribuídos ao grupo hidroxila associadas à contaminações na superfície do filme.

Tabela 16: Estados de oxidação do Cobalto e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NCo.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
Co(II)	781,72	3,29	1823,89	0,14
Co(III)	780,22	1,53	956,06	0,07

Tabela 17: Estados de oxidação do Ferro e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NCo.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
Óxidos	532,24	1,35	3249,08	0,83
Hidroxilas na superfície	533,69	1,63	3376,56	0,86
Hidroxilas na superfície	534,87	1,98	2080,02	0,53

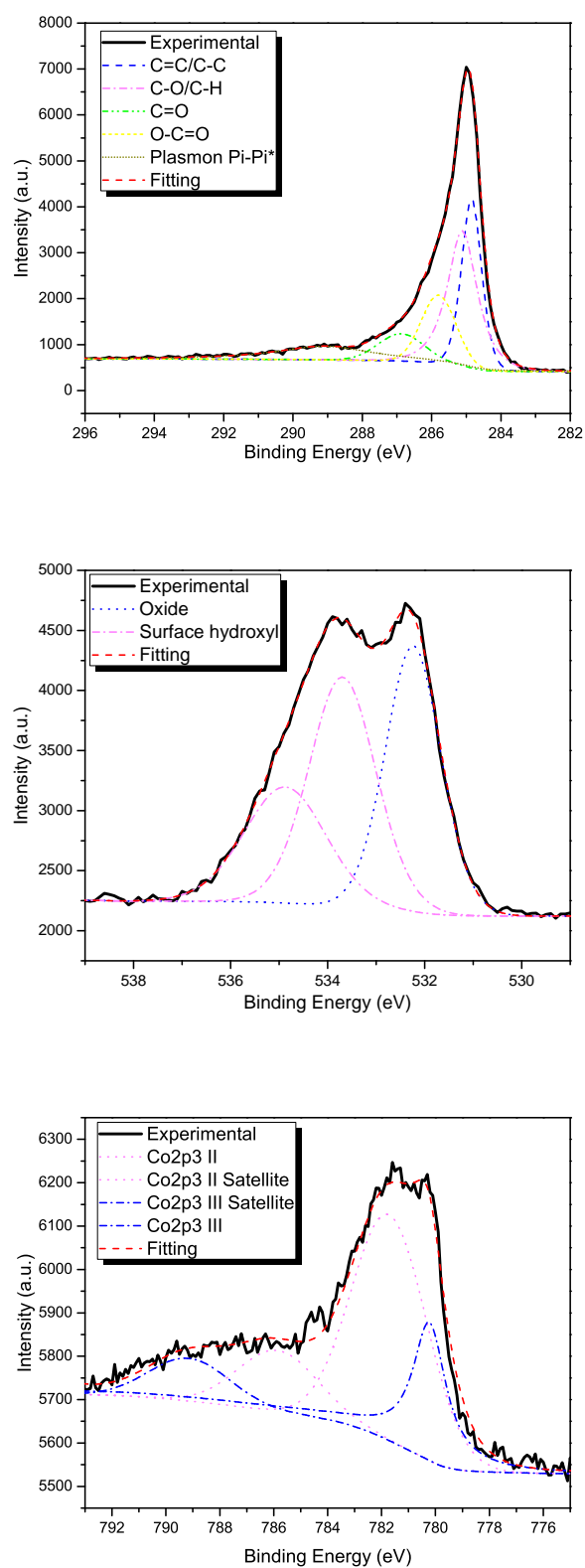


Figura 20: Espectros de XPS em *high resolution* das bordas C1s (painel superior esquerdo), O1s (painel superior direito) e Co2p (painel inferior esquerdo) para o NCo.

Tabela 18: Energia de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos para o C1s no NCo.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
C=C/C-C	284,85	0,68	2792,07	1,75
C-O/C-H	285,11	1,00	3641,24	2,29
C=O	285,80	1,18	1869,81	1,17
O-C=O	286,88	1,56	985,38	0,62
<i>Plasmon</i> $\pi - \pi^*$	290,79	3,05	1309,88	0,82

9.3.3 Espectros em alta resolução para o filme CoHCFE

O espectro para o Co2p é mostrado no lado inferior esquerdo da figura 21. Os resultados do tratamento de dados estão na tabela 19. A partir do tratamento de dados para este espectro sugere a presença de quatro picos. O pico em 781,53 eV foi atribuído ao Co(II) e o pico em 780,06 eV foi atribuído ao Co(III). Os outros dois picos são atribuídos aos satélites *shake-up* destes (46, 47).

O espectro para o Fe2p é mostrado no lado superior direito da figura 21. Os dados obtidos estão mostrados na tabela 20. A análise destes dados mostra a presença de ferro em dois estados de oxidação distintos: Fe^{II} e Fe^{III}, numa proporção de 3:8 para Fe^{II}/Fe^{III} (46).

O espectro para o C1s (canto superior esquerdo da figura 21) foi submetido ao tratamento de dados e os resultados obtidos foram dispostos na tabela 21. O pico centrado em 284,92 eV foi atribuído às ligações C=C/C-C. O pico centrado em 285,80 eV foi atribuído ao C≡N correspondente ao ligante ciano presente neste análogo. As ligações carbono-oxigênio estão relacionadas a óxidos e impurezas na superfície do material.

Tabela 19: Estados de oxidação do Cobalto e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o CoHCFE.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
Co(II)	781,53	1,64	2277,24	0,38
Co(III)	780,06	2,00	5995,22	1,01

Tabela 20: Estados de oxidação do Ferro e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o CoHCFE.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
Fe (II)	708,74	2,23	2391,85	0,24
Fe(III)	708,85	0,97	4691,19	0,90

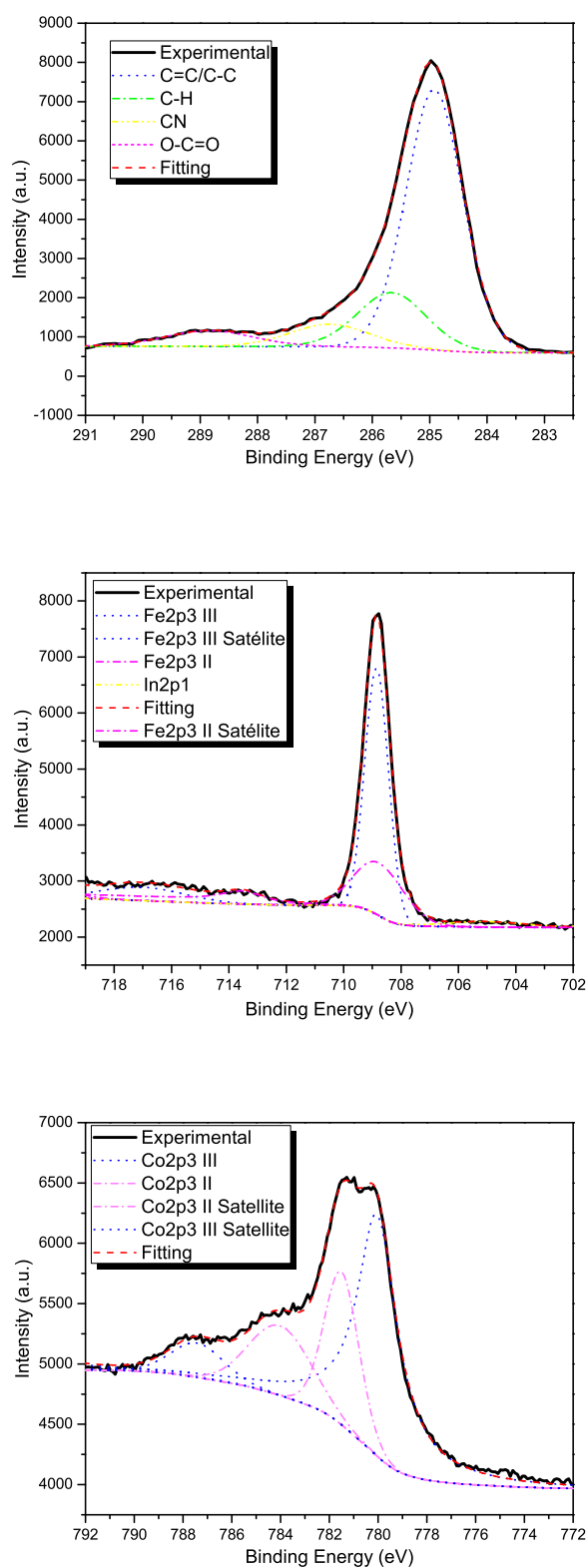


Figura 21: Espectros de XPS em *high resolution* das bordas C1s, Fe2p e Co2p para o CoHCF

Tabela 21: Energia de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos para o C1s no CoHCFé.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
C=C/C–C	284,92	1,16	8380,70	15,98
C–H	285,11	1,00	3641,24	2,29
C≡N	285,80	1,18	1869,81	1,17
O–C=O	286,88	1,56	985,38	0,62
<i>Plasmon</i> $\pi - \pi^*$	290,79	3,05	1309,88	0,82

9.3.4 Espectros em alta resolução para o filme NCoCoHCFé4

A figura 22 mostra os espectros em alta resolução para o Co2p (canto inferior esquerdo), Fe2p (canto superior direito) e C1s (canto superior esquerdo). Os resultados obtidos do tratamento de dados para cada um dos espectros estão explicitados nas tabelas 22, 23 e 24, respectivamente.

A análise do espectro Co2p mostrou a existência de dois picos atribuídos ao Co^{II} e ao Co^{III}. O espectro do Fe2p apresenta dois picos: centrado em 708,28 eV ocorre um pico atribuído ao Fe^{II}, constituinte do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Os resultados obtidos do tratamento de dados para o C1s mostram um pico centrado em 284,19 eV, que pode ser atribuído à ligação Fe–C (48). Pode-se interpretar este resultado como a ligação entre o centro metálico do análogo com o carbono do ligante ciano. O pico centrado em 284,87 foi atribuído ao C=C/C–C, ligações estas presentes nos NTCs constituintes do nanocompósito, assim como a atribuição ao C–H em 285,41 eV. O pico centrado em 286,30 eV foi atribuído à ligação C≡N, relacionada ao ligante ciano, presente na estrutura deste análogo do AP (49).

Tabela 22: Estados de oxidação do Cobalto e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NCoCoHCFé4.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
Co(II)	782,67	1,53	1087,33	0,21
Co(III)	781,09	1,87	3249,30	0,63

Tabela 23: Estados de oxidação do Ferro e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NCoCoHCFé4.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
Fe (II)	708,28	1,04	5659,95	1,27

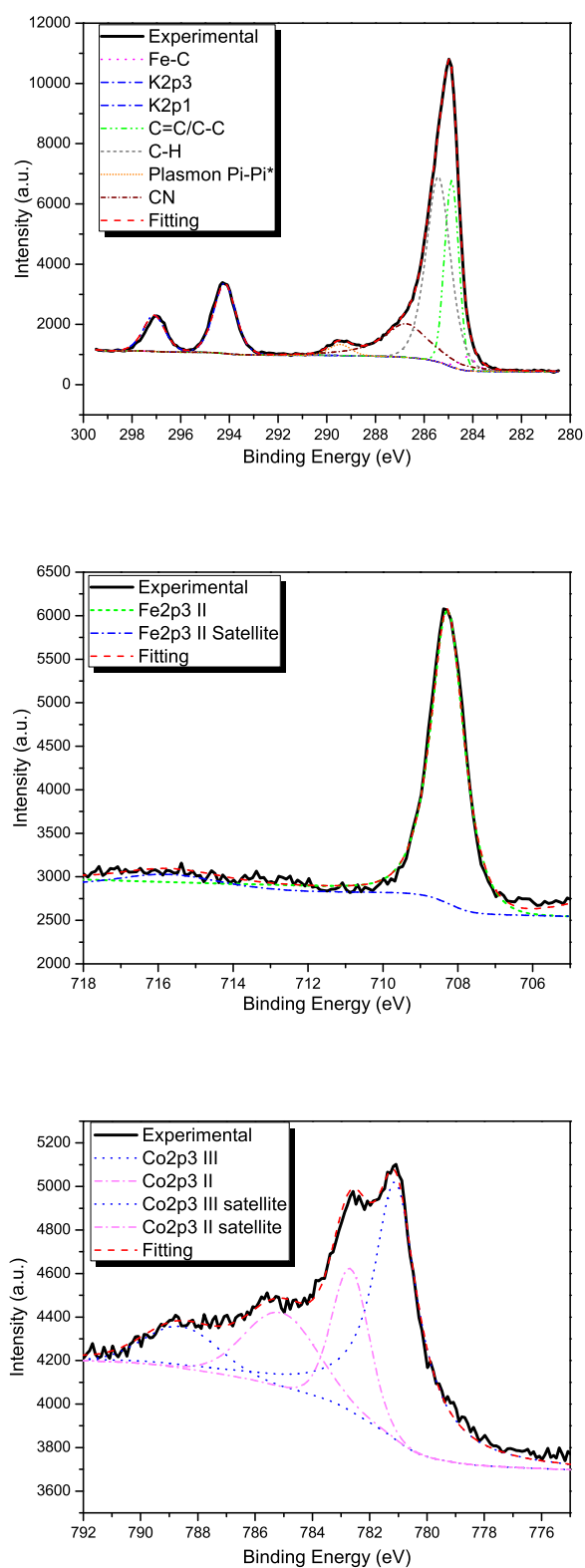


Figura 22: Espectros de XPS em *high resolution* das bordas C1s, Fe2p e Co2p para o NCoCoHCFE4.

Tabela 24: Energia de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos para o C1s no NCoCoHCFe4.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
Fe–C	284,19	0,75	414,84	0,80
C=C/C–C	284,87	0,69	2715,47	8,73
C–H	285,41	1,16	8102,72	15,65
C≡N	286,30	2,19	3209,66	6,20
<i>Plasmon</i> $\pi - \pi^*$	290,45	1,06	414,01	0,80

9.3.5 Espectros em alta resolução para o filme NCoCoHCFe2

Na figura 23 estão os espectros em alta resolução para o C1s (canto superior esquerdo), Fe2p (canto superior direito) e Co2p (canto inferior esquerdo). O tratamento de dados para o espectro do Co2p resultou nos dados apresentados na tabela 25. O pico centrado em 779,88 eV foi atribuído ao Co^{III}, enquanto que o pico centrado em 781,44 eV foi atribuído ao Co^{II} (50).

Tabela 25: Estados de oxidação do Cobalto e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NCoCoHCFe2.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
Co(II)	781,44	1,72	950,06	0,17
Co(III)	779,88	1,83	2309,08	0,44

Os dados apresentados na tabela 26 mostram que há dois picos, um centrado em 708,69 eV, atribuído ao Fe^{II} e o segundo centrado em 708,89 eV, atribuído ao Fe^{III}. Há ainda dois outros picos atribuídos aos satélites *shake-up* do ferro nos respectivos estados de oxidação encontrados. Diferente do mesmo nanocompósito preparado em pH 4 (NCoCoHCFe4), o filme NCoCoHCFe2 possui ferro em dois estados de oxidação distintos (50, 49).

Tabela 26: Estados de oxidação do Ferro e suas respectivas energias de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos do Fe2p para o NCoCoHCFe2.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
Fe (II)	708,69	0,98	5723,77	1,22
Fe (III)	708,89	2,88	2604,76	0,56

A tabela 27 mostra os resultados obtidos para o tratamento de dados do espectro em alta resolução do C1s. O pico com centro em 284,18 eV corresponde à ligação Fe–C (48) do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, da mesma maneira que no filme NCoCoHCFé4. Porém, observa-se que no filme NCoCoHCFé4 o percentual atômico para Fe–C é de 0,80% enquanto que para o filme NCoCoHCFé2 o percentual atômico é de 1,03%. Isto significa um aumento destas ligações no nanocompósito de preparado em menor pH.

O pico centrado em 286,88 eV foi atribuído ao $\text{C}\equiv\text{N}$, associado ao ligante ciano. Da mesma maneira que ocorre com o Fe–C, o percentual atômico para o $\text{C}\equiv\text{N}$ é maior no nanocompósito NCoCoHCFé2 (6,81%) do que no NCoCoHCFé4 (6,20%) (50, 49).

A comparação entre os resultados obtidos para os nanocompósitos contendo hexacianoferrato de cobalto preparados em meios com diferentes pHs mostra que a preparação em meio mais acidificado favorece a formação de análogos com misturas de cobalto e ferro em diferentes estados de oxidação.

Tabela 27: Energia de Ligação, E_B , largura meia altura, áreas calculadas e percentuais atômicos para o C1s no NCoCoHCFé2.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Área	% Atômico
Fe–C	284,18	0,95	562,70	1,03
C=C/C–C	284,83	0,80	5865,42	10,76
C–H	285,11	1,00	3641,24	2,29
$\text{C}\equiv\text{N}$	286,30	2,58	3712,24	6,81
Plasmon $\pi - \pi^*$	290,26	1,25	490,14	0,90

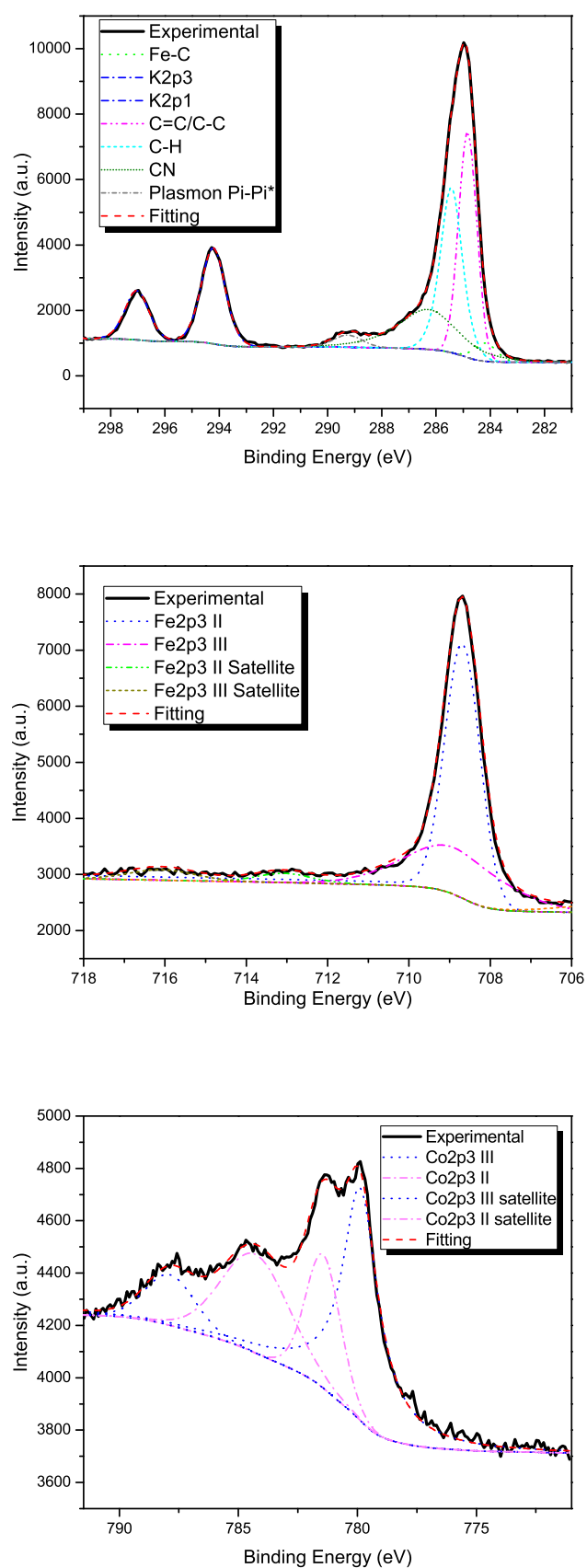


Figura 23: Espectros de XPS em *high resolution* das bordas C1s, Fe2p e Co2p para o NCoCoHCFe2.

10 Análise dos espectros de REELS

O valores de *band gap* para cada um dos filmes foi determinado segundo os procedimentos descritos na literatura (51). Observa-se que o valor encontrado para o *band gap* do filme NFe é maior do que para o NFeAP. Da mesma maneira, o filme NCo possui valor de *band gap* maior do que para o nanocompósito NCoCoHCFE2. Além disso, os *gap* do CoHCFE também é maior do que os *gaps* de seus respectivos nanocompósitos. Esta diminuição indica que há uma interação maior entre os nanotubos de carbono modificados e o AP e seus análogos.

O aumento da interação entre os componentes do nanocompósito NFeAP pode ser explicado devido à interações $\pi - \pi$ entre os nanotubos de carbono, que agem como doadores de elétrons e o AP, que age como receptor desses elétrons. Somado a este fator estão as interações iônicas entre os grupos funcionais presentes na superfície destes nanotubos e os metais em diferentes estados de oxidação ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$) (52). Estes diferentes estados de oxidação do Ferro foram observados nos espectros de XPS. Esta mesma explicação é válida para o nanocompósito NFePR.

Para os filmes contendo cobalto, a diminuição do *gap* pode ser associada a diferentes proporções entre os diferentes estados de oxidação para o ferro e cobalto, as quais possibilitam a sobreposição de orbitais d que compartilham mesma orientação. Isto facilita as transferências de carga intervalência. O nanocompósito preparado em pH igual a 4, por outro lado, tem maior valor de *gap*. Conforme observado na análise dos espectros de XPS, 9.3.4, há somente ferro em um estado de oxidação, o que diminui as possibilidades de transição, explicando o aumento do *gap*. A tabela 28 lista os valores dos *gaps* dos materiais estudados, obtidos a partir da análise dos espectros de REELS, calculados em 24 e 25.

Ademais, os espectros de REELS para o AP, assim como para o análogo CoHCFE, apresentam um pico em 1.8 eV, correspondente ao hidrogênio. Este hidrogênio provavelmente é proveniente das moléculas de água substituídas na estrutura do AP e do CoHCFE.

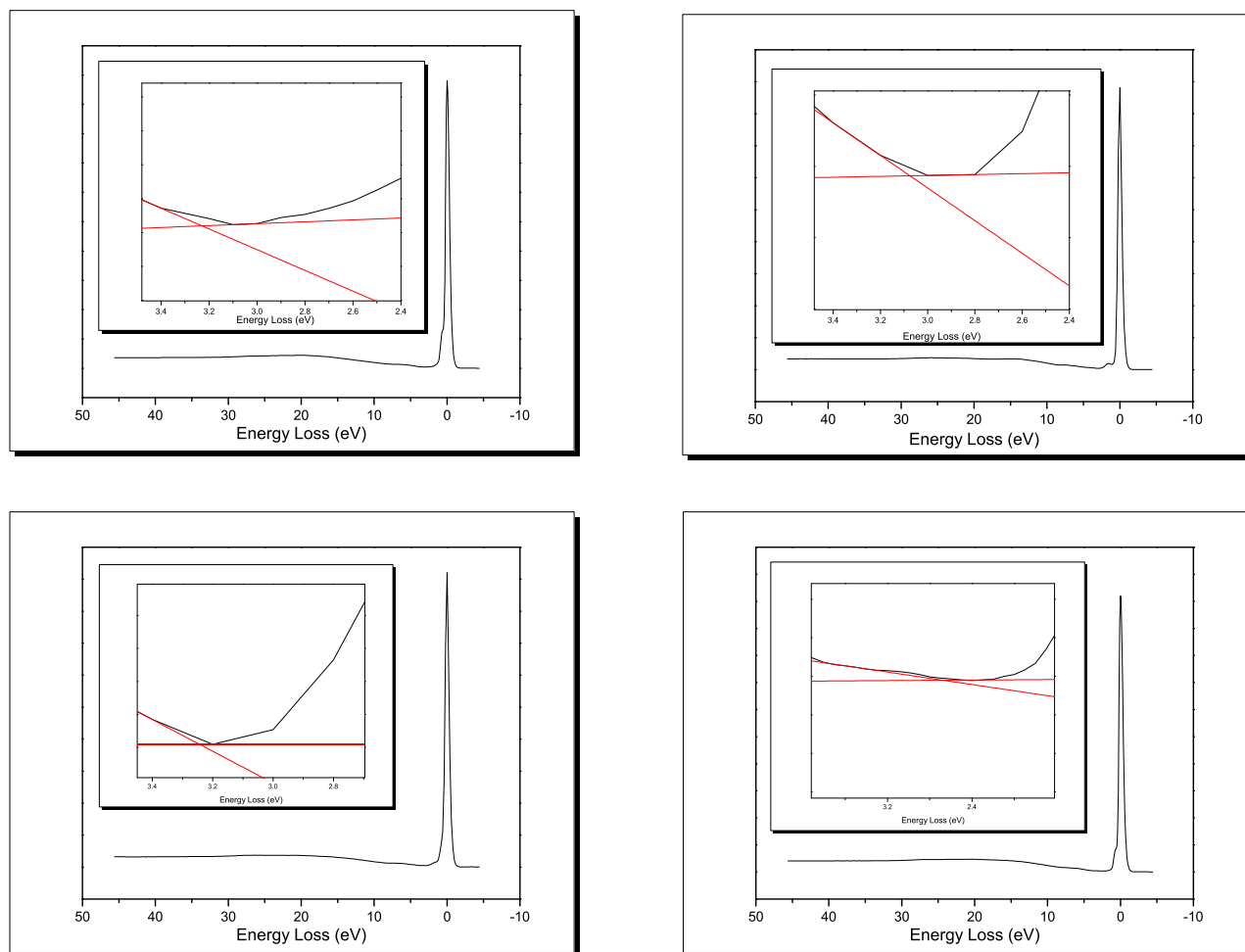


Figura 24: Espectros de REELS para os filme NFe (canto superior esquerdo), AP (canto superior direito), NFeAP (canto inferior esquerdo) e NFePR (canto inferior direito). A partir da extrapolação realizada segundo a metodologia encontrada na literatura, foram determinados os *band gaps* destes materiais. Para o NFe, 3,23 eV; para o AP, 3,08 eV; para o NFeAP, 3,66 eV e para o NFePR, 3,51 eV.

Tabela 28: Valores para os *band gaps* para filmes finos NFe, AP, NFeAP, NFePR, NCo, CoHCFE, NCoCoHCFE2 e NCoCoHCFE4.

Filmes finos	Band Gap (eV)
NFe	3,25
AP	3,08
NFeAP	3,23
NFePR	3,51
NCo	3,74
CoHCFE	2,90
NCoCoHCFE2	2,88
NCoCoHCFE4	3,89

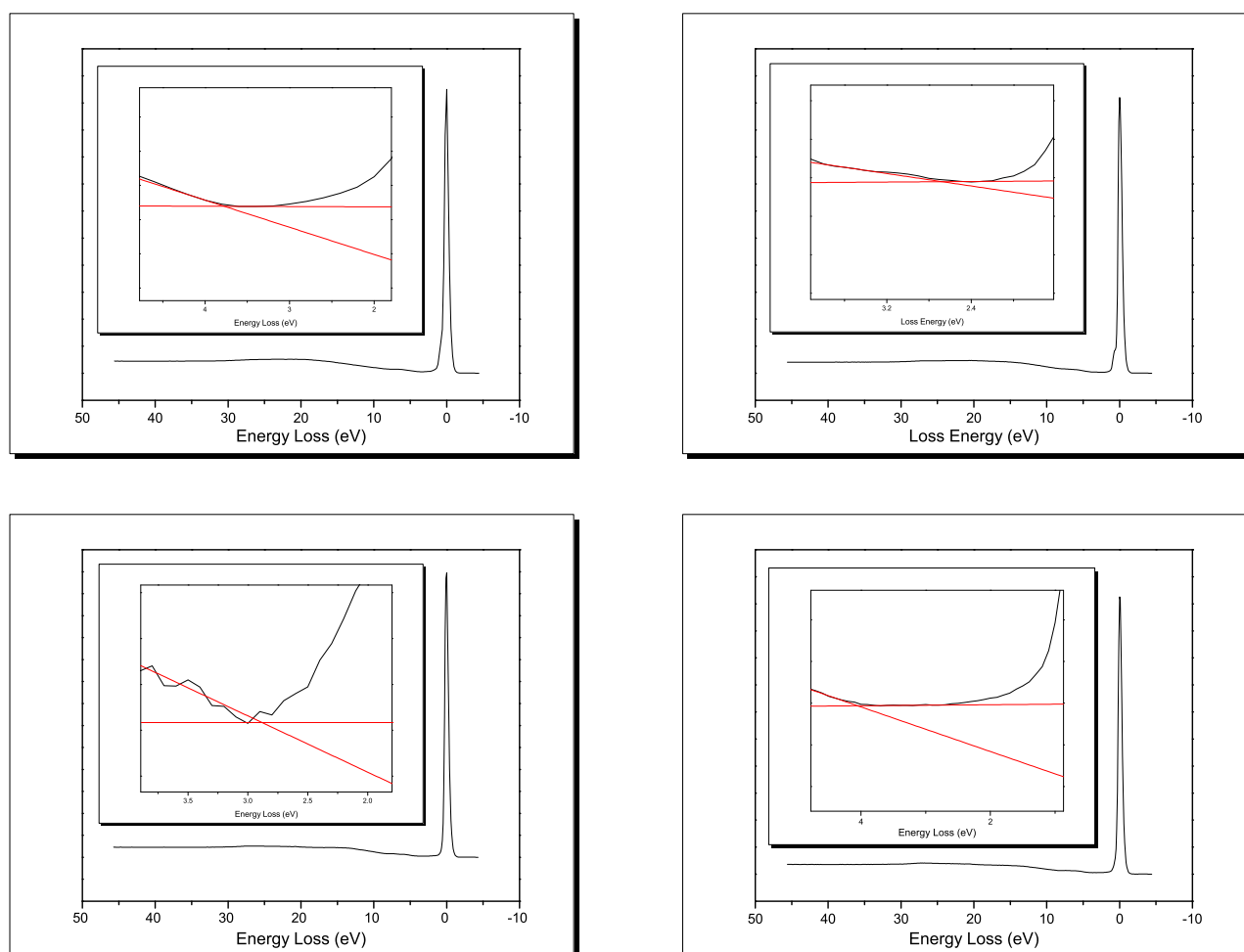


Figura 25: Espectros de REELS para os filme NCo (canto superior esquerdo), CoHCFE (canto superior direito), NCoCoHCFE2 (canto inferior esquerdo) e NCoCoHCFE4 (canto inferior direito). A partir da extrapolação realizada segundo a metodologia encontrada na literatura, foram determinados os *gaps* eletrônicos destes materiais. Para o NCo, 3,74 eV; para o CoHCFE, 2,90 eV; para o NCoCoHCFE2, 2,88 eV e para o NCoCoHCFE4, 3,89 eV.

11 Análise dos espectros de UPS

As diferenças no valor de Φ podem ser relacionadas com a voltagem da bateria. Materiais usados para a emissão de elétrons são chamados cátodos. Materiais usados para a recepção destes elétrons são usados como ânodo. Tendo como base a definição de Φ dada na seção 5.2, materiais com menores valores de Φ podem ser utilizados como cátodo em baterias. Isto se deve à menor energia necessária para que o elétron deixe o nível de Fermi. Materiais com valores maiores de Φ podem ser usados como ânodo (acima de 5,0 eV).

As funções trabalho, Φ , dos nanocompósitos e dos nanotubos de carbono modificados com ferro e cobalto foram determinadas a partir da técnica de UPS, a pela diferença entre a energia de excitação da fonte de He I, igual a 21.21 eV e a maior energia de ligação do cutoff, E_{cutoff} . Nas figuras abaixo, as E_{cutoff} são obtidas a partir de um procedimento de extrapolação. Esta análise dos espectros de UPS para os materiais estudados estão apresentadas nas figuras 26 e 27. Os valores de Φ encontrados para os filmes NFe, NCo, NFeAP, NFePR, NCoCoHCFE2 e NCoCoHCFE4 foram dispostos na tabela 29. De acordo com os valores obtidos pode-se concluir que o nanocompósito NCoCoHCFE2 seria o melhor material para ser utilizado como cátodo em relação aos demais filmes.

A partir dos dados obtidos com o espectro de REELS é possível determinar a energia do orbital molecular desocupado de menor energia (do inglês LUMO, "*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*"). Isto ocorre, pois a partir da diferença entre o valor do *band gap* e de Φ . Pode-se fazer esta atribuição, pois a energia envolvida em Φ pode ser interpretada como a energia do orbital molecular ocupado de maior energia (do inglês HOMO, "*Highest Occupied Molecular Orbital*"). Estes resultados estão explicitados na tabela 29.

Tabela 29: Valores de Φ e energia do LUMO para filmes finos NFe, NFeAP, NFePR, NCo, NCoCoHCFE2 e NCoCoHCFE4.

Filmes finos	Função Trabalho	LUMO (eV)
NFe	4,90	1,65
NFeAP	4,85	1,62
NFePR	4,80	1,29
NCo	4,80	1,06
NCoCoHCFE4	4,76	0,87
NCoCoHCFE2	4,70	1,82

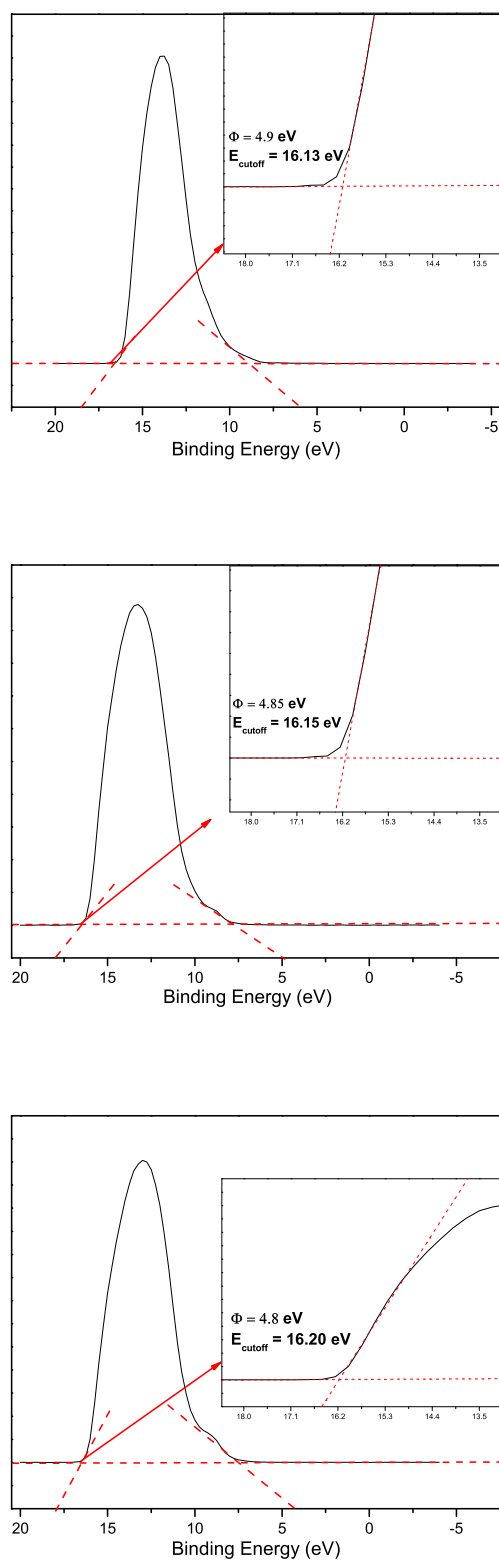


Figura 26: Região de elétrons secundários para os espectros de UPS-HeI para os filmes NFe, NFeAP e NFePR.

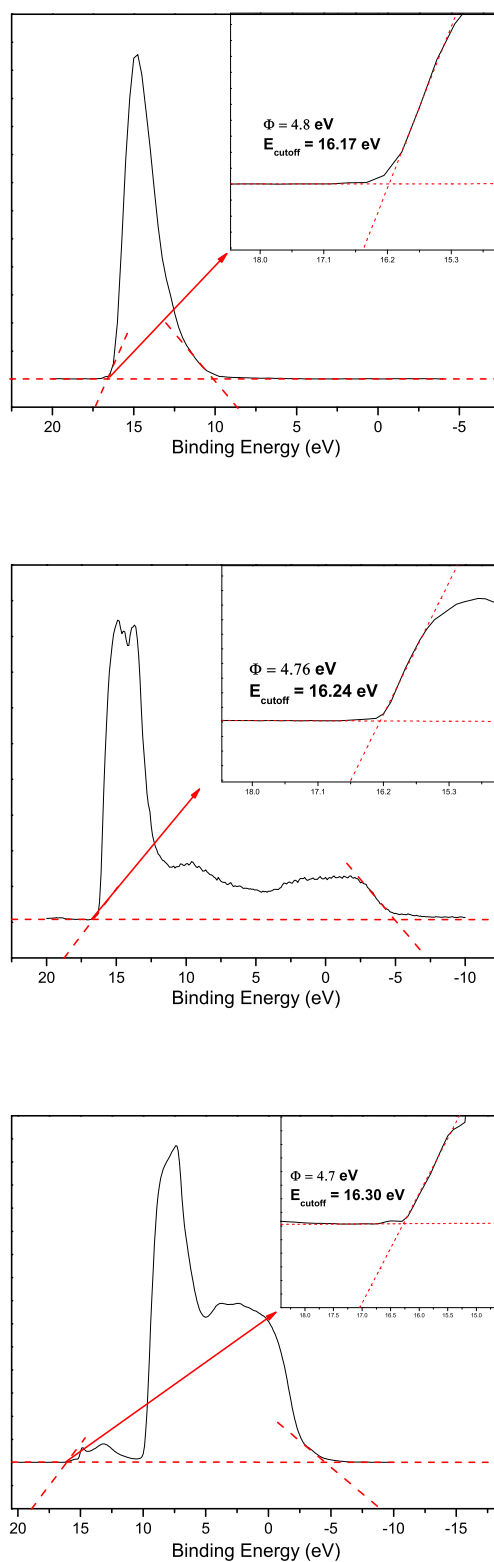


Figura 27: Região de elétrons secundários para os espectros de UPS-HeI para os filmes NCo, NCoCoHCFE2 e NCoCoHCFE4.

Conclusão

No presente trabalho foi realizado o estudo espectroscópico de camada interna e de valência da superfície de três filmes de nanocompósitos: NFeAP, NFePR e NCoCoHCFE. O último filme, porém foi preparado em dois pHs distintos (pH igual a 2 e pH igual a 4). Também foram caracterizados, separadamente, os componentes que constituem os compósitos.

O estudo de camada interna, realizado com a técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X, se mostrou eficiente na caracterização da superfície dos materiais, tanto para a determinação de sua composição química através da análise elementar (varredura completa), quanto para a investigação de metais em diferentes estados de oxidação e espécies em diferentes ambientes químicos. Esta caracterização mostrou que os nanocompósitos foram formados. Os filmes NCoCoHCFE2 e NCoCoHCFE4 apresentaram menor percentual atômico de componentes do substrato (ITO) em relação a NFeAP e NFePR, que é um indicativo de que houve um recobrimento mais homogêneo do ITO pelos análogos de cobalto em relação aos demais. Os espectros de XPS para o AP confirmaram a deposição do azul da prússia sobre o substrato ITO.

As análises de XPS em alta resolução para o NFePR mostraram a presença do pico correspondente ao rutênio em estado de oxidação II além dos picos característicos do hexacianoferrato. Também foram observados picos no espectro C1s relacionados ao NTC. Já para o CoHCFE, mostraram a presença de diferentes estados de oxidação para o cobalto ($\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$) e para o ferro ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$). No NCoCoHCFE2 existem estas duas espécies em diferentes estados de oxidação. Porém, no NCoCoHCFE4 há ferro somente em estado de oxidação II.

O estudo realizado com a técnica de REELS mostrou-se eficiente na determinação da *band gap* dos materiais. Esta caracterização foi importante para a determinação da energia do orbital desocupado de menor energia e sua aplicação como cátodo ou ânodo em baterias. Para o NFeAP e NCoCoHCFE2 estes valores são menores em relação aos seus respectivos NTCs. Para o NFeAP, isto ocorre devido às interações $\pi - \pi$ entre os NFe, que agem como doadores de elétrons e o AP, que age como receptor desses elétrons e às interações iônicas entre os grupos funcionais e os metais em diferentes estados de oxidação ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$). Para NCoCoHCFE2, a diminuição da *gap* ocorre devido a diferentes proporções entre os diferentes estados de oxidação para o ferro e cobalto, que possibilitam a sobreposição de orbitais d que compartilham mesma orientação. Isto facilita as transferências de carga.

A caracterização da região de valência, feita a partir da técnica de UPS, foi importante na determinação da função trabalho destes filmes nanocompósitos. Estes valores estão relacionados à energia necessária para que o fotoelétron deixe o nível de Fermi. Os espectros obtidos por UPS mostraram uma diminuição do valor da função trabalho dos nanocompósitos em relação aos NTCs modificados. O NCoCoHCFE2 possui o menor valor de Φ , enquanto o NFeAP possui o maior. Portanto, o filme NCoCoHCFE2 é o melhor filme para ser utilizado como cátodo.

Referências

- 1 HEIDE, P. van der. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy: an introduction to Principles and Practices*. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012. ISBN 9781118062531. Citado 6 vezes nas páginas 15, 27, 30, 31, 33 e 34.
- 2 HOLLAS, J. M. *Modern Spectroscopy*. 4. ed. Southern Gate: John Wiley & Sons, Ltd., 1987. ISBN 0 470 84416 7. Citado 6 vezes nas páginas 15, 27, 30, 31, 34 e 35.
- 3 EGERTON, R. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. 3. ed. Edmon-ton, Canada: Springer, 2011. ISBN 9781441995827. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 38.
- 4 WANG, Z. L. *Reflection Electron Microscopy and Spectroscopy for Surface Analysis*. 1. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 1996. ISBN 9780521482660. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 38.
- 5 KOLASINSKI, K. W. *Surface Science : Foundations of Catalysis and Nanoscience*. 2. ed. Sothern Gate, England: John Wiley & Sons, Inc., 2008. ISBN 9780470033043. Citado 9 vezes nas páginas 15, 27, 30, 31, 33, 34, 35, 36 e 38.
- 6 NIE, P. et al. Prussian Blue Analogues: a New Class of Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, n. 16, p. 5852–5857, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 15, 25 e 26.
- 7 YOU, Y. et al. High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room temperature sodium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, v. 94, n. 5, p. 1643–1647, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 26.
- 8 KANEKO, M.; OKADA, T. A secondary battery composed of multilayer Prussian Blue and its reaction characteristics. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 255, p. 45–52, 1988. Citado na página 15.
- 9 LU, Y. et al. Prussian blue : a new framework of electrode materials for sodium batteriesw. *Chemical Communications*, v. 48, p. 6544–6546, 2012. Citado na página 15.
- 10 JAYALAKSHMI, M.; SCHOLZ, F. Charge – discharge characteristics of a solid-state Prus-sian blue secondary cell. *Journal of Power Sources*, p. 212–217, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 26.
- 11 KROTO, H. W. et al. C(60): Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, p. 162, 1985. Citado na página 18.
- 12 KRÄTSCHMER, W. et al. Solid C60: a new form of carbon. *Nature*, v. 347, p. 354–358, 1990. Citado na página 18.
- 13 IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p. 56–58, 1991. Citado na página 18.
- 14 TERRONES, M. Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis , Properties , and Applications of Carbon Nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, v. 33, p. 419–501, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- 15 POPOV, V. N. Carbon nanotubes : properties and application. *Materials Science*, v. 43, p. 61–102, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.

- 16 TACCONI, N. R. D.; RAJESHWAR, K.; LEZNA, R. O. Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications. *Chemistry of Materials*, p. 3046–3062, 2003. Citado na página 20.
- 17 LUDI, A.; GÜDEL, H. U. Structural Chemistry of Polynuclear Transition Metal Cyanides. In: *Inorganic Chemistry: Structure and Bonding*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1973. p. 1–21. ISBN 978-3-540-06162-5. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.
- 18 LUDI, A. Prussian Blue, an Inorganic Evergreen. *Journal of Chemical Education*, v. 58, n. 12, p. 1013, 1981. Citado na página 21.
- 19 BUSER, H. J. et al. The Crystal Structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry*, v. 16, n. 11, p. 2704–2710, 1977. Citado na página 21.
- 20 LUNDGREN, C. A.; MURRAY, R. W. Observations on the Composition of Prussian Blue Films and Their Electrochemistry. *Inorganic Chemistry*, v. 27, n. 5, p. 933–939, 1988. Citado na página 21.
- 21 HERREN, F. et al. Neutron Diffraction Study of Prussian Blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Location of Water Molecules and Long-Range Magnetic Order. *Inorganic Chemistry*, v. 19, n. 5, p. 956–959, 1980. Citado na página 22.
- 22 NOSSOL, B. E.; ZARBIN, A. J. G. A Simple and Innovative Route to Prepare a Novel Carbon Nanotube / Prussian Blue Electrode and its Utilization as a Highly Sensitive H_2O_2 Amperometric Sensor. *Advanced Functional Materials*, v. 19, p. 3980–3986, 2009. Citado na página 24.
- 23 NOSSOL, E. et al. Carbon nanotube / Prussian blue nanocomposite film as of water samples. *RCS Advances*, v. 3, p. 5393–5400, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- 24 RICCI, F.; PALLESCHI, G. Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 21, p. 389–407, 2005. Citado na página 25.
- 25 FU, L. et al. Biosensors and Bioelectronics PB / PANI-modified electrode used as a novel oxygen reduction cathode in microbial fuel cell. *Biosensors and Bioelectronics*, Elsevier B.V., v. 26, n. 5, p. 1975–1979, 2011. ISSN 0956-5663. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2010.08.061>>. Citado na página 25.
- 26 XIE, X. et al. Use of Low Cost and Easily Regenerated Prussian Blue Cathodes for Efficient Electrical Energy Recovery in a Microbial Battery. *Energy & Environmental Science*, 2014. Citado na página 25.
- 27 YANG, X.-y.; TIAN, G.; SU, B.-l. Environmental Science Immobilization technology: a sustainable solution for biofuel cell design. *Materials Chemistry*, p. 5540–5563, 2012. Citado na página 25.
- 28 THI, B. et al. Sensitive detection of potassium ion using Prussian blue nanotube sensor. *Electrochemistry Communications*, Elsevier B.V., v. 11, n. 10, p. 1861–1864, 2009. ISSN 1388-2481. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2009.08.003>>. Citado na página 25.
- 29 ANG, J. Q. et al. Ion-selective detection of non-intercalating Na^+ using competitive inhibition of K^+ intercalation in Prussian blue nanotubes sensor. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 7903–7908, 2010. Citado na página 25.

- 30 CHEN, K.-c. et al. A complementary electrochromic device based on Prussian blue and poly (ProDOT-Et 2) with high contrast and high coloration efficiency. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 95, n. 8, p. 2238–2245, 2011. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2011.03.029>>. Citado na página 25.
- 31 ELLIS, D.; ECKHOFF, M.; NEFF, V. D. Studies of the Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. *Journal of Physical Chemistry*, v. 96, n. 14, p. 1225–1231, 1981. Citado na página 25.
- 32 nOZ, M. J. P.-M. et al. $K_1\lambda x Fe_2\mu x / 3 (CN)_6 \$ yH_2O$, Prussian Blue as a displacement anode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 271, p. 489–496, 2014. Citado na página 25.
- 33 IMANISHI, N. Lithium intercalation behavior into iron cyanide complex as positive electrode of lithium secondary battery. *Journal of Power Sources*, p. 215–219, 1999. Citado na página 25.
- 34 WANG, X.-j.; KRUMEICH, F.; NESPER, R. Nanocomposite of manganese ferrocyanide and graphene : A promising cathode material for rechargeable lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, Elsevier B.V., v. 34, p. 246–249, 2013. ISSN 1388-2481. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2013.06.019>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- 35 GOODENOUGH, J. B. Evolution Strategies for Modern Rechargeable Batteries. *Accounts of Chemical Research*, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- 36 BUTT, H.-J.; GRAF, K.; KAPPL, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Weinheim: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003. ISBN 3527404139. Citado 3 vezes nas páginas 30, 33 e 34.
- 37 DOMINGUES, S. H. et al. Transparent and conductive thin films of graphene / polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. *Chemical Communications*, p. 2592–2594, 2011. Citado na página 41.
- 38 EDWARDS, E. R. et al. Evaluation of residual iron in carbon nanotubes purified by acid treatments. *Applied Surface Science*, Elsevier B.V., v. 258, n. 2, p. 641–648, 2011. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.032>>. Citado na página 46.
- 39 ANTUNES, E. F. et al. Applied Surface Science Analyses of residual iron in carbon nanotubes produced by camphor / ferrocene pyrolysis and purified by high temperature annealing. *Applied Surface Science*, Elsevier B.V., v. 257, n. 18, p. 8038–8043, 2011. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.090>>. Citado na página 46.
- 40 DATSYUK, V. et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, v. 46, p. 833–840, 2008. Citado na página 46.
- 41 ZHAI, J. et al. Rapid Synthesis of Polyethylenimine-Protected Prussian Blue Nanocubes through a Thermal Process. *Inorganic Chemistry Communication*, v. 47, n. 16, p. 7071–7073, 2008. Citado na página 48.
- 42 ZHANG, X.-q. et al. Prussian blue modified iron oxide magnetic nanoparticles and their high peroxidase-like activity †. *Journal of Materials Chemistry*, p. 5110–5116, 2010. Citado na página 48.
- 43 WU, Q. et al. Facile synthesis and optical properties of Prussian Blue microcubes and hollow Fe₂O₃ microboxes. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier, v. 30, p. 476–481, 2015. ISSN 1369-8001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.10.014>>. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 51.

- 44 SHANMUGAM, R.; BARATHI, P.; KUMAR, A. S. Physicochemical and Engineering Aspects Iron (III) oxide adsorbed multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode as a precursor for enhanced Prussian blue formation and selective hydrogen peroxide sensing. *Colloids and Surfaces A*, Elsevier B.V., v. 452, p. 129–137, 2014. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.089>>. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 51.
- 45 SYDAM, R. et al. Solar Energy Materials & Solar Cells A WO 3 – poly (butyl viologen) layer-by-layer film / ruthenium purple film based electrochromic device switching by 1 volt application. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 132, p. 148–161, 2015. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2014.08.034>>. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 54.
- 46 BENEDETTO, G. E. D. et al. Analysis by X-ray photoelectron spectroscopy of ruthenium stabilised polynuclear hexacyanometallate film electrodes. *Analytica Chimica Acta*, v. 410, p. 143–152, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 60.
- 47 FU, B. L. et al. Beaded Cobalt Oxide Nanoparticles along Carbon Nanotubes : Towards More Highly Integrated Electronic Devices **. *Advanced Materials*, n. 2, p. 217–221, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 60.
- 48 LIANG, Y. et al. A microfibre assembly of an iron-carbon composite with giant magnetisation. *Nature*, v. 3, p. 1–9, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 65.
- 49 QIAN, L.; YANG, X. Preparation of cobalt hexacyanoferrate nanowires using carbon nanotubes as templates. *Talanta*, v. 69, p. 957–962, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 62, 64 e 65.
- 50 LUO, X. et al. An electrochemical sensor for hydrazine and nitrite based on graphene – cobalt hexacyanoferrate nanocomposite : Toward environment and food detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier B.V., v. 745, p. 80–87, 2015. ISSN 1572-6657. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.03.017>>. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 65.
- 51 MIYAZAKI, S. for high-k gate dielectrics Photoemission study of energy-band alignments and gap-state density distributions for high- k gate dielectrics. *Energy*, v. 2212, n. May, p. 1–6, 2014. Citado na página 67.
- 52 HUSMANN, S. et al. Sensors and Actuators B : Chemical Carbon nanotube / Prussian blue paste electrodes : Characterization and study of key parameters for application as sensors for determination of low concentration of hydrogen peroxide. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, Elsevier B.V., v. 192, p. 782–790, 2014. ISSN 0925-4005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.074>>. Citado na página 67.